

**ÜBER DIE WIRKUNG VON IM WASSERDAMPF GELÖSTEN
SALZEN AUF DIE VERGASUNG FESTER BRENNSTOFFE**

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von

Gerd Baumgärtel

Erlangen, 1981

ÜBER DIE WIRKUNG VON IM WASSERDAMPF GELÖSTEN SALZEN AUF DIE VERGASUNG FESTER BRENNSTOFFE

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von

Gerd Baumgärtel

Erlangen, 1981



Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 23.6.81

Tag der Promotion: 28.7.81

Dekan: Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter

Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Peter ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für die Unterstützung und die wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danke.

Die Kraftwerk Union AG Erlangen und das Bundesministerium für Forschung und Technologie haben dankenswerterweise durch finanzielle Zuwendungen den kostspieligen Aufbau der Versuchsanlagen ermöglicht. Den Herren Forster und Kühnl der Firma Siemens danke ich für die Hilfe bei der Konstruktion der kontinuierlichen Apparatur. Allen Mitarbeitern des Institutes für Technische Chemie, die am Zustandekommen der Arbeit beteiligt waren, möchte ich danken, insbesondere den Herren Hubert und Lang für ihre langjährige, hochwertige Arbeit bei Aufbau und Instandhaltung der Versuchsanlagen.

Viele anregende Diskussionen mit meinem Kollegen Herrn Dipl.-Ing. M. Wenger haben fruchtbare Denkanstöße für diese Arbeit gebracht. Dafür, und für seine Mithilfe bei der Durchführung der Versuche zur hydrierenden Entbackung von Steinkohle möchte ich ihm herzlich danken.

Meiner Frau bin ich für die Geduld während der Anfertigung der Dissertation und die Hilfe bei den Schreibarbeiten sehr dankbar.

Erlangen, im Juni 1981

Gerd Baumgärtel



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

	Seite
1. Einleitung	1
2. Chemische Grundreaktionen von Kohle in Ver- gasungsprozessen und Verwendungszweck der entstehenden Produktgase	
2.1 Heterogene und homogene Reaktionen des Koh- lenstoffes	4
2.2 Pyrolysereaktionen der Kohle	6
2.3 Verwendungsmöglichkeiten des Produktgases aus Kohlevergasungsprozessen	9
3. Gesetzmäßigkeiten und bestimmende Einfluß- größen der Kohlevergasung	
3.1 Thermodynamik der Kohlevergasung	
3.1.1 Das thermodynamische Gleichgewicht	11
3.1.2 Reaktionswärmen	13
3.2 Kinetik der Kohlevergasung	
3.2.1 Der Einfluß von Stofftransportvorgängen	16
3.2.2 Reaktionsmechanismen und Reaktionsgeschwin- digkeitsgleichungen	17
3.3 Eigenschaften unterschiedlicher Kohle- und Kokssorten	
3.3.1 Chemische Elementarzusammensetzung	21
3.3.2 Die innere Oberfläche	22
3.3.3 Mineralische Bestandteile	22

4.	Kohlevergasung unter Einsatz von Katalysatoren	
4.1	Grundsätzliche Vorteile katalytischer Kohlevergasungsverfahren	24
4.2	Bisher bekannt gewordene Arbeiten zur katalytischen Kohlevergasung	25
4.3	Methoden der Katalysatorzugabe zur Kohle	28
5.	Löslichkeitsverhalten von anorganischen Salzen in hochgespanntem Wasserdampf	
5.1	Allgemeines Phasendiagramm von Wasser - Salz - Systemen	31
5.2	Das Phasendiagramm Wasser - Natriumchlorid	37
5.3	Verhalten von überkritischen Wasser - Salz - Systemen bei der Entspannung und die sich daraus ergebenden Anforderungen zur Kohlevergasung mit dampfgelösten Katalysatoren	39
5.4	Vorversuche zur Entspannung von Salzlösungen im Wasserdampf	42
5.5	Eigenschaften überkritischer wässriger Salzlösungen	45
6.	Aufbau der Versuchsanlage	
6.1	Arbeitsprinzip	48
6.2	Vorrichtungen zur Bereitstellung und Einspeisung von Vergasungsmitteln	50
6.3	Der diskontinuierliche Reaktor	53
6.4	Der kontinuierliche Reaktor	
6.4.1	Arbeitsprinzip	55
6.4.2	Kohleeinspeisung und Schütthöhenmessung	56
6.4.3	Die Entaschungsanordnung	60

	Seite
6.5	Analyse des Produktgases 62
7.	Kohlevergasung mit Wasserdampf bei niedrigen Drücken unter Verwendung von dampfgelösten Katalysatoren
7.1	Versuchsauswertung 64
7.2	Die Entwicklung des Verfahrens
7.2.1	Fragestellung und erster Versuchsaufbau 66
7.2.2	Versuchsdurchführung 67
7.2.3	Ergebnisse der Versuche zur Absenkung der Katalysatorkonzentration 67
7.2.4	Ergebnisse von Versuchen zur Druckabsenkung im Reaktor 70
7.3	Diskontinuierliche Wasserdampfvergasung von Steinkohlenkoks unter Verwendung eines Hochdruckdampferzeugers zur Herstellung überkritischer Salz - Dampf - Lösungen
7.3.1	Versuchsdurchführung 74
7.3.2	Versuchsergebnisse 75
7.4	Kontinuierliche Wasserdampfvergasung von Steinkohlenkoks
7.4.1	Versuchsdurchführung 80
7.4.2	Versuchsergebnisse 82
8.	Die Verwendung von wasserdampfgelösten Katalysatoren bei der hydrierenden Vergasung von Braunkohle und der Reduzierung des Backvermögens von Steinkohle mit Wasserstoff
8.1	Hydrierende Vergasung von Braunkohle unter Verwendung von wasserdampfgelösten Katalysatoren

	Seite
8.1.1	Arbeitsprinzip 88
8.1.2	Versuchsdurchführung 89
8.1.3	Versuchsergebnisse 90
8.2	Reduzierung des Backvermögens von Steinkohle mit Wasserstoff unter Verwendung von wasserdampfgelösten Katalysatoren
8.2.1	Arbeitsprinzip 95
8.2.2	Versuchsdurchführung 96
8.2.3	Versuchsergebnisse 96
9.	Extraktion des organischen Materials von Braunkohle mit überkritischem Wasserdampf
9.1	Arbeitsprinzip 99
9.2	Versuchsdurchführung 99
9.3	Versuchsergebnisse 100
10.	Zusammenfassung der Ergebnisse Ausblick 101
11.	Literaturverzeichnis 103
12.	Anhang 109

Zusammenfassung

Überkritischer Wasserdampf besitzt die Fähigkeit anorganische Salze in beträchtlichem Maße zu lösen. Im Rahmen dieser Arbeit wird über Versuche berichtet, Salze im Wasserdampf aufzulösen, die in der Kohlevergasung als Katalysatoren bekannt sind. Die Anwendung wasserdampfgelöster Katalysatoren in der Wasserdampfvergasung und der hydrierenden Vergasung von Kohle und Koks, sowie zur Reduzierung des Backvermögens von Kohle wird experimentell untersucht.

Eine bezüglich der Kohle diskontinuierlich arbeitende Kohlevergasungsapparatur und eine bezüglich der Kohle kontinuierlich arbeitende Anlage werden beschrieben.

Bei der Wasserdampfvergasung bewirken im Vergasungsmittel gelöste Kaliumverbindungen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die durch Katalyse mögliche Absenkung der Reaktionstemperatur vermindert den zur Vergasung aufzuwendenden Energieeinsatz und verschiebt das Produktspektrum zugunsten von Methanbildung. Für die allotherme Vergasung von Steinkohle mittels Hochtemperatur - Kernreaktorwärme ist die Reduzierung der Vergasungstemperatur auf die Austrittstemperatur des Wärmeträgers Helium eine Voraussetzung.

In der hydrierenden Vergasung von Braunkohle wird durch Zugabe von wasserdampfgelösten Eisen-II-Katalysatoren zum Hydrierwasserstoff eine Absenkung der Reaktionstemperatur ermöglicht, was die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe begünstigt. Weiterhin kann durch Zudosierung von Wasserdampf zum Wasserstoff ein Durchgehen der exothermen Hydrierreaktion verhindert werden, so daß Hydrierung auch in Festbettreaktoren möglich wird.

Durch die Behandlung backender Steinkohlen mit einem Gemisch

aus Wasserstoff und Wasserdampf mit darin gelöstem NiCl_2 ; FeCl_2/HCl , KHCO_3 oder CaCl_2 kann bei Temperaturen unterhalb der Backtemperatur eine partielle Hydrierung der Kohle erreicht werden. Dies führt zu einer weitgehenden Reduzierung des Backvermögens. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt gegenüber einer oxidierenden Beseitigung des Backvermögens in der Bildung von Methan und Äthan als wirtschaftlich interessante Nebenprodukte.

1. Einleitung

Mit Untersuchungen zur Umsetzung von Kohle mit Wasserdampf wurde schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts begonnen. Sie führten zu Beginn des 20. Jahrhunderts zum Bau von Kohlevergasungsanlagen, in den zwanziger Jahren zum Bau von Kohleverflüssigungsanlagen. Mit dem Vordringen billigen Erdöls wurden zu Beginn der fünfziger Jahre diese Kohleveredlungsanlagen, mit Ausnahme von Sasol in Südafrika, stillgelegt. Kohle diente in der Folgezeit, neben ihrer Verwendung als Hüttenkoks, fast ausschließlich als Energieträger. Erst Anfang der siebziger Jahre wurde Kohle, im Zuge der Verknappung und damit Verteuerung des Erdöls, als Rohstoffquelle wiederentdeckt. Dementsprechend wurden die Arbeiten zur Entwicklung einer Kohleveredelungstechnologie wiederaufgenommen, die auf der Basis alter Verfahren die heutigen technischen Möglichkeiten einschließt. Erwähnt sei hier zum Beispiel die Einkoppelung von Kernwärme aus Hochtemperaturreaktoren in den Kohlevergasungsprozeß.

Ein wichtiges Problem der Kohlevergasungstechnik liegt in den für die endotherme Wasserdampfvergasung notwendigen hohen Prozeßtemperaturen und damit in den hohen Energiemengen, die entweder von außen zugeführt oder durch Verbrennung eines Teiles der Kohle im Reaktor selbst erzeugt werden müssen. Im ersten Fall spricht man von einer allothermen, im letzteren von einer autothermen Vergasung. Diese technisch wie wirtschaftlich unvorteilhaft hohen Reaktortemperaturen sind jedoch zur Aufrechterhaltung einer ausreichend großen Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserdampfvergasung notwendig. Deshalb hat man schon in der Anfangsphase der Entwicklung der Kohlevergasung nach Wegen gesucht, durch Katalyse eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit auch bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen. Die früheste zu diesem Thema bekannt gewordene Veröffentlichung stellt eine britische Patentschrift aus dem Jahre 1867 dar, in der Tessié du

Motay und Marechal vorschlagen, durch Zusatz von Alkali- und Erdalkalisalzen zur Kohle, Wasserstoff und Kohlendioxid zu erzeugen /1/. Systematische Untersuchungen zur katalytischen Aktivität einzelner Substanzen wurden in den dreißiger Jahren von Kröger und Melhorn durchgeführt /2/. Aus dieser Zeit kennt man eine breite Palette katalytisch aktiver Substanzen, besonders anorganische Salze der Alkalimetalle. Katalytische Wasserdampfvergasungsverfahren konnten sich jedoch wegen zweier entscheidender Nachteile nicht durchsetzen. Zum einen werden unwirtschaftlich große Mengen an Katalysatoren gebraucht (bis 25 Gewichtsprozent der Einsatzkohle), zum anderen geht die anfangs gute katalytische Aktivität im Laufe der Vergasung stark zurück. Diese Erscheinung wird vor allem darauf zurückgeführt, daß durch den Abbrand des Kohlekorns während der Vergasung der anfänglich gute Kontakt des Katalysators zur Kohleoberfläche verloren geht. Deshalb konzentrieren sich neuere Arbeiten darauf, diesen Kontakt durch spezielle Zugabearten des Katalysators zur Kohle, wie zum Beispiel Tränken oder Ionenaustausch, zu verbessern.

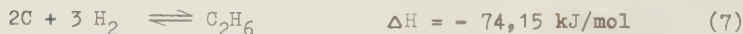
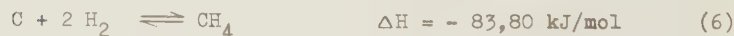
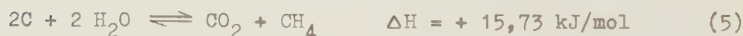
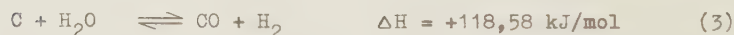
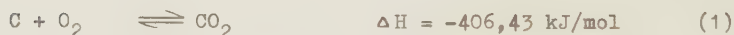
Am Institut für Technische Chemie II der Universität Erlangen - Nürnberg versuchte man, die relativ große Löslichkeit anorganischer Salze in überkritischem Wasserdampf zu nutzen, um Katalysatoren kontinuierlich mit dem zur Vergasung notwendigen Wasserdampf in die Kohleschüttung einzubringen. Man versprach sich eine gute, anhaltende Aktivität der Katalysatoren, da sie ständig neu an den Reaktionsort herangeführt werden. Erste Untersuchungen von Woyke /3/ zeigten, daß mit diesem Konzept der dampfgelösten Katalysatoren interessante Reaktionsbeschleunigungen bei hohen Vergasungsdrücken zu erzielen sind. Diese hohen Drücke sind zur Bildung stabiler Wasserdampf - Salzlösungen von ausreichender Konzentration nötig. In der vorliegenden Arbeit wird in Fortführung der Woykeschen Arbeiten ein Verfahren beschrieben, das die Senkung des Vergasungsdruckes beim Einsatz dampfgelöster Katalysatoren zuläßt.

Nach einem Überblick über grundlegende Gesetzmäßigkeiten der Kohlevergasung, der Katalyse und der Löslichkeit von Salzen in Dämpfen, werden Versuche zur Wasserdampfvergasung, zur hydrierenden Vergasung und zur Reduzierung des Backvermögens von Kohle beschrieben. Diese Versuche wurden teilweise in einer Apparatur durchgeführt, bei der die Kohle diskontinuierlich eingebracht wurde. Aufgrund der Erfahrungen wurde eine Apparatur entwickelt, bei der die kontinuierliche Zufuhr von Kohle möglich ist.

2. Chemische Grundreaktionen von Kohle in Vergasungsprozessen und Verwendungszweck der entstehenden Produktgase

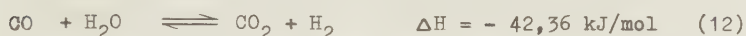
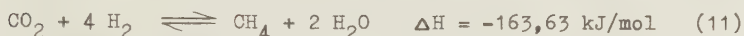
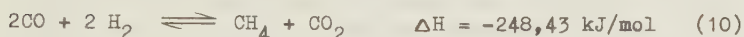
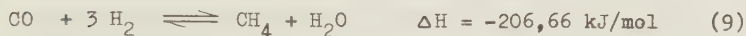
2.1 Heterogene und homogene Reaktionen des Kohlenstoffes

Unter Kohlevergasung wird die Reaktion von Braun- oder Steinkohlen mit Vergasungsmitteln bei erhöhten Temperaturen unter Bildung von Gasgemischen verstanden. Als Vergasungsmittel kommen dabei Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlendioxid in Frage. Betrachtet man zunächst vereinfacht den Kohlenstoff als für die Vergasungsreaktion einzig relevanten Bestandteil von Kohle und Koks, so lassen sich folgende Gleichungen für die heterogenen Grundreaktionen von Graphit mit Vergasungsmitteln aufstellen. Die Reaktionsenthalpien werden für 0 °C und 1 bar angegeben.

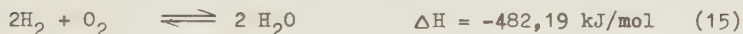
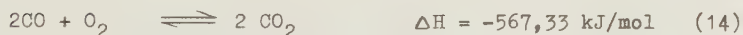
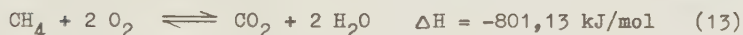


Neben den heterogenen Reaktionen zwischen Kohlenstoff und Vergasungsmitteln sind die homogenen Reaktionen der durch Entgasung oder Reaktion mit dem Kohlenstoff entstandenen Ga-

se untereinander und mit den Vergasungsmitteln zu beachten. Beschränkt man sich auf die oben genannten Gase, so sind folgende Umsetzungen möglich.



Betrachtet man autotherm arbeitende Vergasungsverfahren mit Luft oder Sauerstoff, so sind noch die homogenen Reaktionen des Sauerstoffes zu berücksichtigen.



Die Reaktionen 9 und 10 werden im folgenden als Methanisierungsreaktionen bezeichnet. Die Rückreaktion 9 stellt die aus der Synthesegasherstellung bekannte Steam - Reforming Reaktion dar. Sie gilt sinngemäß auch für höhere Kohlenwasserstoffe. Bei Reaktion 12 handelt es sich um die Konvertierungsreaktion des Kohlenmonoxids (Wassergasgleichgewicht).

Da in der vorliegenden Arbeit nur Untersuchungen zur allothermen Vergasung von Kohle und Koks mit Wasserdampf oder Wasserstoff, beziehungsweise Gemischen der beiden Vergasungsmittel wiedergegeben werden, können hier die Umsetzungen mit Sauerstoff zur Beschreibung der Verfahren vernachlässigt

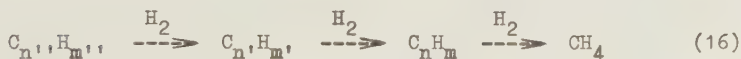
werden. Die heterogenen und homogenen Umsetzungen von Kohlendioxid, Wasserstoff und Wasserdampf müssen jedoch immer berücksichtigt werden, da bei der Wasserdampfvergasungsreaktion Kohlendioxid und Wasserstoff entstehen, während bei der hydrierenden Vergasung mit reinem Wasserstoff durch die Feuchte des Brennstoffes Wasser in den Prozeß gelangt.

2.2 Pyrolysereaktionen der Kohle

Die oben genannten Reaktionsschemata gelten für die Vergasung von Graphit, beziehungsweise von durch Hochtemperaturverkokung weitgehend in Graphitstruktur überführten Koks. Betrachtet man die Vergasung von Tieftemperaturkoks oder Kohle, so ist zu beachten, daß diese Stoffe aus komplexen Ringsystemen mit den Hauptelementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sowie Stickstoff und Schwefel aufgebaut sind. (Zur Kohlestruktur siehe zum Beispiel Given /4/, Wiser /5/ oder Krönig /6/). Diese Strukturen unterliegen beim Aufheizen auf Reaktortemperaturen pyrolytischen Umwandlungsprozessen.

Nach einem Modell von van Krevelen /7/, beziehungsweise Johnson /8/ kommt es dabei zunächst zu einer Depolymerisierung der Kohle unter Bildung metastabiler Zwischenprodukte. Diese werden durch Spaltung und teilweise Rekombination der Bruchstücke zu den Gasen (H_2 , CH_4 , gasförmige Kohlenwasserstoffe, CO , CO_2 , H_2O) und Ölen (Teere, Schweröle, leichte flüssige Kohlenwasserstoffe) umgesetzt, welche als primäre Pyrolyseprodukte bei der Bildung von Halbkoks erhalten werden. Als festes Endprodukt der Pyrolyse entsteht aus dem Halbkoks unter Wasserstoffabspaltung ein Koks, der Graphitstruktur aufweist. Ein grobes Schema der möglichen Schritte dieser Pyrolyse in inerte Atmosphäre (N_2 oder He) zeigt Abbildung 1 /8, S. 60/ (durchgezogene Pfeile). Findet die Pyrolyse in Wasserstoffatmosphäre statt, so kann dieser mit

den Pyrolyseprodukten reagieren. - In technischen Prozessen kann Wasserstoff entweder als Vergasungsmittel einer hydrierenden Vergasung oder als Sekundärprodukt einer Wasserdampfvergasung nach Reaktion 3, 4 und 12 vorhanden sein. - Unter erhöhtem Druck kommt es dabei durch Spaltung der Teere in der Kohle zu einer erhöhten Ausbeute an freigesetzten Schwerölen, sowie einer größeren Ausbeute an Methan durch Hydrierung von Kohle und Halbkoks. Vergleiche dazu Abbildung 1 (gestrichelte Pfeile). Die Schweröle können dabei nach folgender schematischer Gleichung durch weitere Anlagerung von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen geringeren Molekulargewichtes umgesetzt werden:



Selbstverständlich können bei einem Kohlevergasungsprozeß die durch Temperatureinwirkung und eventuelle Hydrierung entstandenen Produkte im Sinne der oben erörterten Gleichungen weiterreagieren.

Schon dieser kurze Überblick der möglichen Reaktionsabläufe zeigt, daß das chemische Geschehen einer Kohlevergasung äußerst komplex ist.

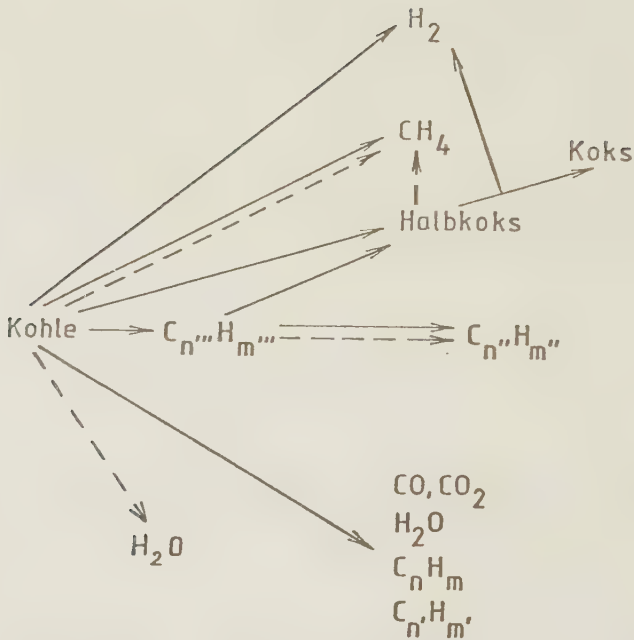


Abb. 1: Reaktionsschema der Pyrolyse von Kohle in inerter Atmosphäre (durchgezogene Pfeile) und Wasserstoff - Atmosphäre (gestrichelte Pfeile)

2.3 Verwendungsmöglichkeiten des Produktgases aus Kohlevergasungsprozessen

Die Vielfalt von Einflußgrößen erlaubt in gewissen Grenzen eine Steuerung des Produktspektrums. Wie die Gleichungen des vorangegangenen Abschnittes 2.1 zeigen, werden als Hauptprodukte der Kohlevergasung Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und nicht umgesetztes Wasser erhalten. Je nach beabsichtigtem Verwendungszweck des Gases als Brenn-, Synthese-, Reduktions- oder Ersatzerdgas (SNG), ist entweder ein hoher Anteil an Methan oder an Wasserstoff und Kohlenmonoxid erwünscht.

Die Herstellung eines niederkalorigen Brenngases ist dabei technisch am wenigsten aufwendig, da es durch eine Wasserdampfvergasung mit Luft unter Normaldruck erzeugt werden kann. Das zum Beispiel in einem Winkler - Generator /9/ bei dieser Fahrweise aus Braunkohle erhaltene trockene Rohgas hat eine Zusammensetzung von zirka 11,7 % H_2 , 0,7 % CH_4 , 21,7 % CO , 9,8 % CO_2 , 55,3 % N_2 und 0,8 % H_2O (alle Prozentangaben in Volumenprozent).

Die Herstellung von Synthesegas ist aufwendiger, da diese Prozesse, wie zum Beispiel das Lurgi - Verfahren /9, 10, 11/ oder das Koppers - Totzek - Verfahren /9, 10, 11/ mit einem Wasserdampf/Sauerstoff - Gemisch als Vergasungsmittel arbeiten. Die Verwendung von Sauerstoff anstelle von Luft ist notwendig, um die umgewälzte Menge an Ballastgas auf ein wirtschaftlich erträgliches Maß zu reduzieren. Bei der Vergasung von Steinkohle mit Wasserdampf erhält man nach dem Lurgi - Verfahren ein Rohgas mit 39,0 % H_2 , 9,9 % CH_4 , 23,0 % CO , 27,0 % CO_2 , 0,4 % C_nH_m und 0,7 % N_2 , und nach Koppers - Totzek ein Rohgas mit 30,7 % H_2 , 0,1 % CH_4 , 57,5 % CO , 10,5 % CO_2 und 1,2 % N_2 . Diese Gase können nach Entfernung des Methans und des Kohlendioxids, sowie Einstellung des gewünschten H_2/CO - Verhältnisses zum Beispiel als Grundstoffe von Methanol-, Fischer - Tropsch- und Oxosynthese-

sen eingesetzt werden. Die Erzreduktion, sowie die Umwandlung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Methan stellen weitere Verwendungsmöglichkeiten dar. Schließlich ist es möglich durch CO - Konvertierung (Gleichung 12) des Rohgases ein überwiegend Wasserstoff enthaltendes Gas zu erzeugen, das in Ammoniaksynthesen und als Vergasungsmittel bei hydrierenden Kohlevergasungsprozessen eingesetzt werden kann.

An der Entwicklung der hydrierenden Vergasung wird vor allem in den USA gearbeitet, da hier die Erzeugung von SNG als vorrangig betrachtet wird. Ziel eines derartigen Verfahrens ist es deshalb, einen möglichst hohen Methananteil im primär erzeugten Rohgas zu erreichen. Als Beispiele für diese Verfahrenslinie mit Wasserstoff als Vergasungsmittel ist das Hygas - Verfahren zu nennen mit einer Rohgaszusammensetzung von 22,5 % H_2 , 26,2 % CH_4 , 1,0 % C_2H_6 , 7,4 % CO, 7,1 % CO_2 , 32,9 % H_2O und 2,9 % Sonstige, weiter das Synthane- und das Bi - Gas - Verfahren, sowie das Hydrane - Verfahren mit einem besonders hohen Anteil an primär gebildetem Methan von 73,2 % (22,9 % H_2 , 3,9 % CO). Alle Verfahren sind in /10, 11, 12/ beschrieben. In der Bundesrepublik Deutschland entwickeln die Rheinischen Braunkohlenwerke eine hydrierende Vergasung von Braunkohle, bei der das Rohgas bis zu 50 % CH_4 enthalten kann /13/.

3. Gesetzmäßigkeiten und bestimmende Einflußgrößen der Kohlevergasung

3.1 Thermodynamik der Kohlevergasung

3.1.1 Das thermodynamische Gleichgewicht

Die Gleichgewichtslage der in Abschnitt 2.1 aufgeführten Reaktionen ist bei den in Frage kommenden Reaktionstemperaturen so, daß alle Reaktionsteilnehmer in merklichen Konzentrationen vorhanden sind. Die Gleichgewichtskonstante K_p einer Reaktion läßt sich mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie errechnen. Zur Ermittlung der Produktgaszusammensetzung der Kohlevergasung im Gleichgewicht ist das Simultangleichgewicht aller denkbaren Reaktionen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen zu berücksichtigen. Kann die Abwesenheit von freiem Sauerstoff vorausgesetzt werden, so kann bei der Ermittlung der Produktgaszusammensetzung die Rechnung auf die Reaktionen 3, 9 und 12 beschränkt werden. Alle anderen Reaktionen können durch Linearkombinationen der letzteren Reaktionen erhalten werden. Diese Rechnungen wurden von verschiedenen Autoren durchgeführt und die Ergebnisse in Diagrammform wiedergegeben /14, 15, 16, 17/.

Bei Drücken bis zirka 30 bar und den bei Kohlevergasungsprozessen üblichen hohen Temperaturen, führt eine Gleichgewichtsberechnung unter der Annahme idealer Gase noch nicht zu gravierenden Fehlern. Bei höheren Drücken ist jedoch das reale Verhalten der Gase in Betracht zu ziehen. Eine Gleichgewichtsberechnung für die Wasserdampfvergasung unter hohem Druck wurde von Woyke /3/ durchgeführt. Die Rechnungen zeigen, daß mit steigendem Druck der Anteil an unzersetztem Wasserdampf zunimmt, die Anteile an Wasserstoff und Kohlenmonoxid dagegen abnehmen. Methan- und Kohlendioxidgehalte steigen bis 200 bar, dann werden sie praktisch druckunabhängig. Bei konstantem Druck nimmt mit zunehmender Tempera-

tur der Methangehalt ab, der Gehalt an Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu.

Ist die Produktion eines Synthesegases ($\text{CO} + \text{H}_2$) beabsichtigt, so wird man daher bei niedrigem Druck und hoher Temperatur arbeiten. Bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen wird dagegen ein hoher Anteil an Primärmethan erhalten. Ein möglichst hoher Primärmethananteil ist zum Beispiel zur Erzeugung von SNG erwünscht.

Wird das heterogene Gleichgewicht der Vergasungsreaktion nicht erreicht, so muß das homogene Gleichgewicht der in der Gasphase vorhandenen Verbindungen berücksichtigt werden, da sich das homogene Gleichgewicht schneller einstellt. Der Wasserdampfersetzungsgrad ist ein Maß für die Annäherung des Systems an das heterogene Gleichgewicht. Aus den Ergebnissen von Gleichgewichtsrechnungen von Wenger /18/ geht hervor, daß die Gleichgewichtskonzentration an Methan mit wachsender Annäherung des Wasserdampfersetzungsgrades an das heterogene Gleichgewicht zunimmt. Bei niedrigen Wasserdampfersetzungsgraden ist der Wasserdampfpartialdruck für die Methanbildung bestimmend. Bis zu einem Wasserdampfersetzungsgrad von zirka 10 % liegt bei 700°C im homogenen Gleichgewicht praktisch kein Methan vor.

Eine Möglichkeit, den Methananteil im Produktgas einer Kohlevergasung zu erhöhen, liegt in der Verwendung von Gemischen aus Wasserstoff und Wasserdampf als Vergasungsmittel. Gleichgewichtsberechnungen dazu wurden von Fredersdorff /19/ durchgeführt. Mit zunehmendem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ - Verhältnis nimmt dabei der Methananteil im Gleichgewicht zu.

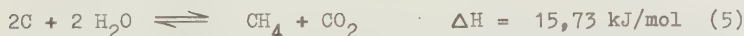
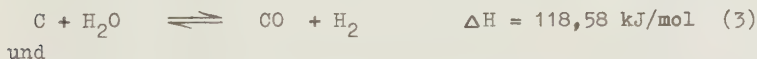
Für die reine hydrierende Vergasung (Gleichung 6) wurde von Hedden /20/ die Gleichgewichtszusammensetzung im Temperaturbereich von 800°C bis 1300°C ermittelt. Bei Temperaturen größer 800°C wird praktisch ausschließlich Methan ge-

bildet, wobei erhöhter Druck die Methanbildung begünstigt. Die Gleichgewichtskonzentration des Methans nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur ab. Bei geringeren Temperaturen liegen neben Methan noch höhere Kohlenwasserstoffe vor. Breisacher und Marx /21/ fanden bei Temperaturen unter 650 °C neben Methan als Produkte einer hydrierenden Vergasung von Graphit noch Äthan, Propan, Äthylen, Propylen und Butan.

In alle vorgenannten Gleichgewichtsberechnungen ging der Kohlenstoff in seiner stabilen Form als Graphit ein. Die Praxis zeigt, daß bei Kohlevergasungen durchaus Konzentrationen für einzelne Produktgase (zum Beispiel Kohlenwasserstoffe) erreicht werden können, die über den Gleichgewichtswerten liegen. Das dürfte zu einem großen Teil auf die parallel zur Vergasung ablaufenden Entgasungsvorgänge zurückzuführen sein.

3.1.2 Reaktionswärmen

Neben einer Aussage über die im Gleichgewicht vorhandenen Anteile der einzelnen Reaktionsteilnehmer, erlaubt die Thermodynamik auch Angaben zum Wärmehaushalt der Kohlevergasung. Betrachtet man als idealisierte Grenzfälle die reine Hydrierung (Gleichungen 6 und 7), beziehungsweise die reine Wasserdampfvergasung (Gleichungen 3 und 4), so ergibt sich, daß bei der Hydrierung Wärme frei wird, bei der Wasserdampfvergasung Wärme verbraucht wird. Bei einer Wasserdampfvergasung entsteht in der Praxis jedoch ein Gasgemisch aus H_2 , CO , CH_4 , CO_2 und H_2O , dessen Bildung durch die Bruttoreaktionen



beschrieben werden kann. Während Reaktion 5 bei niedrigen Temperaturen vorherrscht und die günstigste Wärmebilanz hat,

bestimmt Reaktion 3 den stark endothermen Gesamtumsatz bei hohen Vergasungstemperaturen. Man sieht, daß bei ausschließlicher Bildung von CO und H₂ ein Maximum an Energie eingebunden werden muß, während mit zunehmendem Methananteil im Produktgas weniger Wärme verbraucht wird. Die oben angegebenen Reaktionsenthalpien gelten für die Wasserdampfvergasung von Graphit. Für die Vergasung von Kohle kann Gleichung 5 schwach exotherm werden, da Kohle eine Bildungsenthalpie von etwa 12,6 kJ/mol besitzt.

Unter Berücksichtigung des simultanen Gleichgewichtes kann die Wärmezu- oder -abfuhr, die mit der Bildung eines beliebigen Gasgemisches verbunden ist, berechnet werden. Dazu genügt die Kenntnis der Mengenanteile von Ausgangs- und Endstoffen, deren Standardbildungsenthalpien, sowie der Temperaturabhängigkeit der Bildungsenthalpien. Die Summe aller mit den Mengenanteilen gewichteten Bildungsenthalpien ergibt die Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion, unabhängig vom Reaktionsweg (Hess'scher Satz)⁺. In dieser Arbeit wurden die Enthalpien berechnet (siehe Anhang Abbildung 25), die bei Temperaturen größer 25 °C zur Standardbildungsenthalpie der Elemente und Verbindungen addiert werden müssen, um die Bildungsenthalpie ΔH_T derselben bei einer beliebigen Temperatur T zu erhalten.

$$\Delta H_T = \Delta H_{25^\circ\text{C}} + \int_{25^\circ\text{C}}^T \Delta c_p(T) dT \quad (\text{I})$$

⁺ Gegebenenfalls muß bei hohen Drücken die Änderung der Bildungsenthalpien mit dem Druck durch Berechnung der Abweichungsfunktionen berücksichtigt werden, siehe zum Beispiel Reid, Prausnitz, Sherwood /23/.

Die analytischen Ausdrücke für die Wärmekapazitäten Δc_p als Funktion der Temperatur wurden aus Reid, Prausnitz, Sherwood /23/ entnommen. Die Berechnung des Integrals in Gleichung I wurde mit Hilfe eines von Weber /24/ angegebenen Programms auf einem programmierbaren Rechner TI 59 von Texas Instruments vorgenommen.

Mit den so ermittelten Bildungsenthalpien wurde eine Abschätzung durchgeführt, bei welchem Wasserstoff/Wasserdampfverhältnis durch Zusatz von Wasserdampf bei der hydrierenden Vergasung ein Durchgehen der Hydrierreaktion aufgrund zunehmender Temperatur verhindert werden kann. Zunächst wurde angenommen, daß die Reaktion im Gleichgewicht sei. Die Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit vom H_2/H_2O - Verhältnis wird von Fredersdorff für die Temperaturen 1200 °K und 1300 °K angegeben /15/. Unter der Annahme, daß die Ausgangsstoffe bereits Reaktionstemperatur besitzen, wurde für unterschiedliche Gleichgewichtszusammensetzungen die Reaktionsenthalpie bestimmt, um das H_2/H_2O - Verhältnis zu ermitteln, bei dem die Gesamtreaktion thermisch neutral ist. Für die Temperatur 1200 °K ist dies bei einem H_2/H_2O - Verhältnis von 1,3, für 1300 °K bei 2,3 der Fall. Das heißt für den hier diskutierten Fall, daß bei einem bestimmten eingestellten H_2/H_2O - Verhältnis eine dazu gehörige Temperatur nicht überschritten werden kann (zum Beispiel 1200 °K bei $H_2/H_2O = 1,3$). In der Praxis wird jedoch das Gleichgewicht nicht erreicht. Hier muß das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen exothermer Hydrierreaktion und endothermer Wasserdampfvergasungsreaktion beachtet werden. Wie noch gezeigt wird ist die Reaktionsgeschwindigkeit der wärmeverbrauchenden Wasserdampfvergasungsreaktion größer als die der Hydrierreaktion, so daß die oben genannten H_2/H_2O - Verhältnisse eher zu niedrig liegen und einen unteren Grenzfall darstellen.

3.2 Kinetik der Kohlevergasung

3.2.1 Der Einfluß von Stofftransportvorgängen

Bei der Umsetzung von Kohle und Wasserdampf, beziehungsweise Wasserstoff handelt es sich primär um eine Gas - Feststoffreaktion. Diese Reaktionen sind gekennzeichnet durch eine Folge von nacheinander ablaufenden Teilschritten /9, S. 370/:

1. Die Filmdiffusion: Transport der Reaktanden und Produkte durch den Gasfilm zwischen äußerer Oberfläche des Feststoffes und dem Gashauptstrom.
2. Die Porendiffusion: Transport der Reaktanden und Produkte von der äußeren Oberfläche des porösen Feststoffes an den Reaktionsort im Inneren des Feststoffes und zurück.
3. Die eigentliche chemische Reaktion

Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird durch den langsamsten der drei Teilschritte festgelegt. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ist bei tiefen Temperaturen bestimmend. Mit steigender Temperatur wird die chemische Reaktion schneller, bis nicht mehr genügend Reaktanden und Produkte durch Diffusion in den Poren zum und vom Reaktionsort weg transportiert werden können. Damit wird durch diesen Stofftransport die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit begrenzt. Schließlich wird - in Abhängigkeit von der Korngröße des Feststoffes - bei noch höheren Temperaturen die Diffusion der Reaktanden und Produkte durch den Grenzfilm am Feststoff zum geschwindigkeitslimitierenden Schritt der Gesamtreaktion. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Beschaffenheit einzelner Kohlesorten ist die Angabe einer allgemeingültigen Temperatur, bei welcher der Übergang zwischen den einzelnen Schritten stattfindet, nicht möglich. In der Literatur besteht jedoch weitgehend Übereinstimmung, daß sowohl für die Wasserdampfvergasung /17/, /25, S. 120/ als auch für die hydrierende Vergasung /26/ unterhalb von 900 °C die chemische Reaktion ge-

schwindigkeitsbestimmend ist. In der vorliegenden Arbeit wird nur über Vergasungsreaktionen bei Temperaturen bis maximal 800 °C berichtet, so daß hier nicht mit einer Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportvorgänge zu rechnen ist. Bei 800 °C und unter Normaldruck verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen von Koks mit Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid und Wasserstoff wie $10^5 : 3 : 1 : 10^{-3}$ /27/.

3.2.2 Reaktionsmechanismen und Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen

Untersuchungen über den Mechanismus der heterogenen Vergasungsreaktionen wurden zunächst nur an bei hohen Temperaturen graphitisierten Kohlen vorgenommen. Wicke und Rosenberg /28/ postulierten für die Wasserdampfvergasung aufgrund ihrer Messungen und den Ergebnissen anderer Autoren /29, 30, 31/ folgenden Mechanismus. Ein Wassermolekül wird an der Kohleoberfläche adsorbiert und zerfällt anschließend in einem langsamen und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in ein Wasserstoffmolekül und eine Kohlenmonoxidgruppe, die noch im Graphitgitter verankert ist. Diese kann entweder unter Bildung von gasförmigem Kohlenmonoxid desorbiert werden, oder noch auf der Kohleoberfläche mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagieren (Abbildung 2).

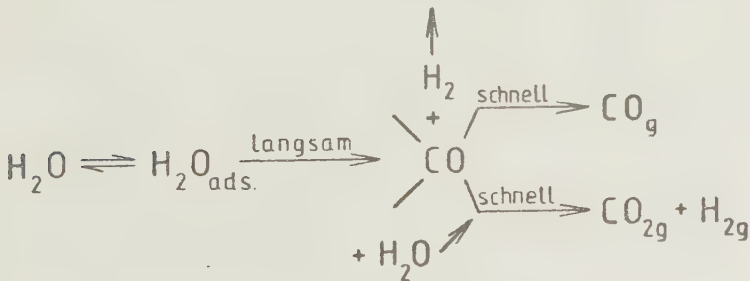


Abb. 2: Reaktionsmechanismus der Wasserdampfvergasung

Dieser Mechanismus kann mit einem Langmuir - Hinshelwood - Ansatz beschrieben werden /17, 32/⁺.

$$r_{H_2O} = \frac{dn_{H_2O}}{dt} = \frac{k_1 p_{H_2O}}{1 + k_2 p_{H_2O} + k_3 p_{H_2}} \quad (II)$$

Mit diesem einfachen Ausdruck läßt sich zumindest der bei wachsendem Wasserdampfpartialdruck zu beobachtende Übergang von der ersten zur nullten Reaktionsordnung bezüglich des Wasserdampfes beschreiben. Außerdem kann die bei vielen Kohlen auftretende starke Reaktionshemmung der Wasserdampfvergasung durch den Wasserstoff berücksichtigt werden. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, für Kohlen beliebiger Herkunft einheitliche Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen aufzustellen, da der Inkohlungsgrad und die Elementarzusammensetzung der Kohle, katalytisch wirkende Bestandteile der Asche, sowie pyrolytische Prozesse (Entgasung, Aufheizgeschwindigkeit) die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit in sehr unübersichtlicher Weise beeinflussen. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei größeren Aufheizgeschwindigkeiten und gleicher Endtemperatur der Entgasung Kokse höherer Aktivität entstehen, als bei geringer Aufheizgeschwindigkeit.

⁺ Nach Gangwal, Truesdale /33/ gilt ein analoger Ansatz für die Umsetzung von Kohlenstoff mit Kohlendioxid.

$$r_{CO_2} = \frac{dCO_2}{dt} = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}} \quad (III)$$

Die gleichen Schwierigkeiten ergeben sich auch bei der hydrierenden Vergasung. Auch hier sind deshalb die grundlegenden Untersuchungen an Hochtemperaturkoks oder Graphit durchgeführt worden /34, 20/. Nach Zielke und Gorin /34/ werden die randständigen Kohlenstoffgruppierungen des Graphitgitters bevorzugt hydriert unter Bildung von $-CH=CH-$ Gruppen. Bei der weiteren Hydrierung entsteht für jede abgebaute $-CH=CH-$ Gruppe eine neue, sowie zwei Moleküle Methan (Abbildung 3). Unter der Annahme, daß sich eine gleichbleibende Konzentration der Form 3 der Abbildung 3 der Reaktion einstellt, und der letzte Schritt der Methanabspaltung schneller abläuft als die vorhergehenden, kann dieser Mechanismus mit einem Langmuir - Hinshelwood - Ansatz beschrieben werden.

$$r_{CH_4} = \frac{dCH_4}{dt} = \frac{k_1 k_3 A p_{H_2}^2}{k_2 + k_3 p_{H_2}} \quad (IV)$$

(A = Anzahl der aktiven Gruppen)

Diese Gleichung gibt qualitativ richtig den Übergang der Reaktionsordnung bezüglich des Wasserstoffes von zwei bei niedrigen Drücken zu eins bei steigenden Drücken wieder. Wie schon in Abschnitt 2.2 gezeigt, laufen bei einer hydrierenden Kohlevergasung noch eine Vielzahl von Nebenreaktionen ab, welche die Bildungsgeschwindigkeit von Methan erhöhen können. Untersuchungen dazu wurden von Jüntgen und van Heek /35/, sowie Johnson /8, S. 170/ veröffentlicht. Darüberhinaus ist bei niedrigen Temperaturen die Bildung von höheren, gasförmigen Kohlenwasserstoffen - vorwiegend Äthan - zu erwarten. Diese können sowohl über den Mechanismus der Hydrierung von Schwerölen (Gleichung 16 in Abschnitt 2.2) als auch über die direkte Hydrierung von Halbkoks entstehen /8/. Kinetische Ansätze speziell für die Äthanbildung sind nicht bekannt.

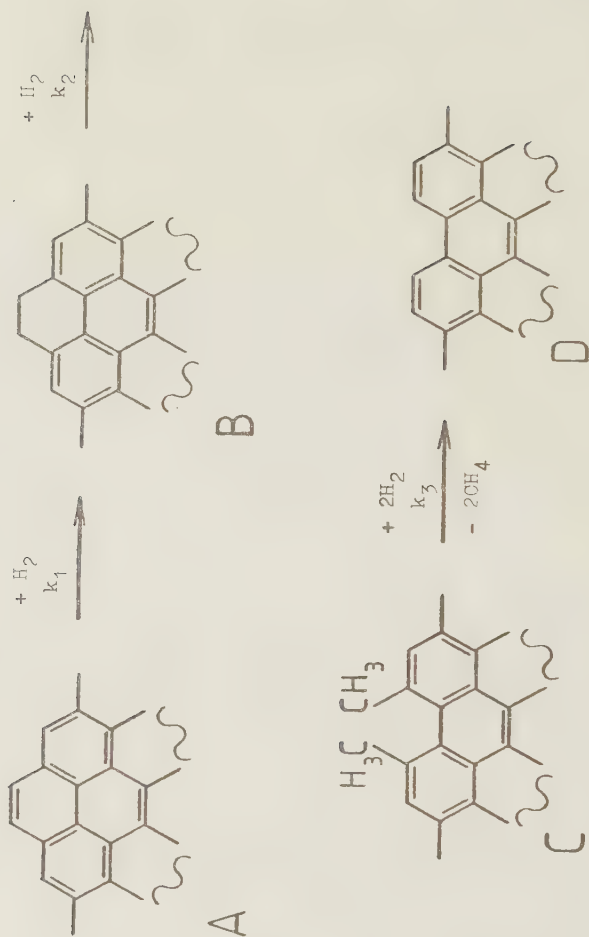


Abb. 3: Mechanismus der Hydrierung von Hochtemperaturkoks

3.3 Eigenschaften unterschiedlicher Kohle- und Kokesorten

3.3.1 Chemische Elementarzusammensetzung

Ein großer Teil der oben angeführten Schwierigkeiten, eindeutige Gesetzmäßigkeiten für die Kohlevergasung aufzustellen, liegt in der unterschiedlichen Struktur und chemischen Zusammensetzung des Naturstoffes Kohle begründet. So ändert sich zum Beispiel mit dem Inkohlungsgrad in charakteristischer Weise die Elementarzusammensetzung der verschiedenen Kohlen. Die Spanne reicht dabei von Braunkohle mit zirka 65 % Kohlenstoffgehalt bis zum Anthrazit mit zirka 93 %. Entsprechend nehmen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt, sowie der Anteil an Flüchtigem und die Feuchte von Braunkohle zu Anthrazit ab.

Wie schon in Abschnitt 2.2 angedeutet, sind vor allem jüngere Kohlen aus einer Vielzahl von kondensierten Ringsystemen unterschiedlichen Aufbaus zusammengesetzt, die über Brückenatome miteinander verbunden sind /4, 5/. An den Rändern dieser Ringe befinden sich funktionelle Gruppen (zum Beispiel CH_3 , OH , CH_2 , COOH , NH_2), die beim Erhitzen der Kohle als flüchtige Bestandteile abgespalten werden. Die verbleibenden Ringsysteme verbinden sich dabei zu größeren Einheiten und nähern sich immer mehr der Lamellenstruktur des Graphits an (Abbildung 3, A). Dieser Vorgang ist nach van Krevelen praktisch identisch mit dem natürlichen Alterungsprozeß der Kohle, der mit zunehmendem Inkohlungsgrad zu den gleichen kohlenstoffreichen, graphitähnlichen Strukturen führt /7/. Das Phänomen, daß einige Kohlen (backende Kohlen) beim Erhitzen ab zirka 400 °C einen plastischen Zustand durchlaufen, andere jedoch nicht, zeigt, daß diese stabilen Endstrukturen der Kohle auf unterschiedlichen Reaktionswegen erreicht werden können. Da diese beim Erhitzen ablaufenden Prozesse nicht exakt faßbar sind, gelingt auch eine allgemeine Beschreibung der dadurch stark beeinflussten Vergasung

nicht. So beobachtete Johnson, daß während der Vergasung sich die freie Enthalpie ständig verändert /8/. Das Gleiche trifft nach Frohning und Hammer auch für die Aktivierungsenergie zu /26/. Das macht die Bestimmung von thermodynamischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen schwierig.

3.3.2 Die innere Oberfläche

Wie Johnson /36/ zeigte, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von Kohle und Koks mit deren innerer Oberfläche zu. Einfache Gesetzmäßigkeiten zwischen der Vergasungsgeschwindigkeit einer Rohkohle und deren innerer Oberfläche bestehen nicht, da sich letztere unter dem Einfluß von Temperatur und Vergasungsfortschritt ändert.

Bei der Umbildung der inneren Oberfläche durch Erhitzen der Kohle sind zwei gegenläufige Effekte zu beobachten. Einerseits vergrößert sich die Oberfläche durch die Entgasung flüchtiger Bestandteile, andererseits verringert sie sich durch den größer werdenden Ordnungszustand mit zunehmender Graphitierung. Inkohlungsgrad der Rohkohle, sowie Aufheizgeschwindigkeit und maximale Endtemperatur bestimmen dabei nach Walker das Überwiegen des einen oder des anderen Effektes /37/. So bewirken eine große Aufheizgeschwindigkeit (nach Ashu /38/) und geringe Endtemperaturen (nach Jenkins, Nandi und Walker /39/), sowie ein geringer Inkohlungsgrad (nach Johnson /8/), eine größere innere Oberfläche.

Verschiedene Autoren berichten darüber, daß während einer isothermen Vergasung in der Anfangsphase die innere Oberfläche zunächst zunimmt, um dann leicht abzunehmen /36, 40, 41/.

3.3.3 Mineralische Bestandteile

In das organische Grundgerüst der Kohle sind verschiedene Minerale eingelagert, an deren Aufbau hauptsächlich die Elemente Silicium, Aluminium, Eisen, Titan, Calcium und Magnesium beteiligt sind /32/. Diese liegen vorwiegend in vier

Grundverbindungen vor, als Alumosilikate, Oxide, Carbonate und Sulfide. Während der Ver- beziehungsweise Entgasung oder Verbrennung werden die Carbonate und Sulfide zu den Oxiden umgesetzt. Die meisten Kohlen besitzen einen Aschegehalt zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent. Durch den Vergleich der Ver- gasungsgeschwindigkeit von Koks, die aus entmineralisier- ten und aus nicht vorbehandelten Kohlen hergestellt wurden, zeigten Linares, Mahajan und Walker /42/, sowie Hippo und Walker /43/, daß eine katalytische Wirksamkeit des Calcium- und Magnesiumoxids vorhanden ist. Der Anteil dieser Verbin- dungen in der Kohle steigt mit abnehmendem Inkohlungsgrad. Dies bietet eine Erklärung für die von Johnson beobachtete Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Koks, die aus Kohlen mit abnehmenden Kohlenstoffgehalten hergestellt wurden, stärker steigt, als allein mit der Zunahme der inne- ren Oberfläche erklärbar ist.

4. Kohlevergasung unter Einsatz von Katalysatoren

4.1 Grundsätzliche Vorteile katalytischer Kohlevergasungsverfahren

Die in den Abschnitten 2 und 3 angegebenen Einflußgrößen lassen in gewissen Grenzen eine Produktsteuerung zu. Aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes der Wasserdampfvergasung ergibt sich, daß mit sinkenden Prozeßtemperaturen in zunehmendem Maße Methan gebildet wird. Dadurch wird der Wärmeverbrauch des Prozesses gesenkt, wie in Abschnitt 3.1.2 näher erläutert wurde. Für eine wirtschaftlich sinnvolle Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch eine hohe Reaktionstemperatur notwendig, welche die stark endotherme Bildung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff begünstigt. Auch bei der hydrierenden Vergasung sind hohe Temperaturen zur Erzielung wirtschaftlicher Umsätze notwendig (zirka 700 - 1000 °C je nach Kohlesorte). Bei diesen Temperaturen wird aber eine hohe Methanausbeute durch die Lage des Gleichgewichtes verhindert. Wertvolle höhere Kohlenwasserstoffe (vor allem Athan) sind bei diesen Temperaturen im Gleichgewicht nicht mehr vorhanden.

Gelingt durch Einsatz von Katalysatoren die Absenkung der Reaktionstemperatur unter Aufrechterhaltung der Umsatzgeschwindigkeit, so bringt dies vielfältige Vorteile:

- a) Bei der Wasserdampfvergasung vermindert sich durch die niedrigeren Temperaturen und das dabei vermehrt gebildete Methan, die in den Prozeß einzubindende Wärmemenge. Bei autothermen Vergasungsverfahren führt dies zu einem geringeren Verbrauch an Sauerstoff und Kohle zur Erzeugung von Prozeßwärme. Bei der allothermen Vergasung mit Wärmeerzeugung durch Hochtemperaturkernreaktoren sind durch die Austrittstemperatur des Wärmeträgers aus dem Reaktor (950 °C) die Vergasertemperaturen auf zirka 850 °C beschränkt /11, S. 190/. Ohne Katalyse dürfte da-

mit zumindest für Steinkohle kein wirtschaftlich befriedigender Umsatz bei der Wasserdampfvergasung zu erzielen sein.

- b) Durch die geringere Prozeßtemperatur vermindern sich die konstruktiven Probleme beim Bau von Vergasern, die unter hohen Drücken arbeiten.
- c) Soll durch die Wasserdampfvergasung ein SNG hergestellt werden, so kann durch den erhöhten Anteil an Primärmethan die aufwendige katalytische Methanisierung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff verkleinert werden.
- d) Bei der hydrierenden Vergasung wird bei niedrigen Temperaturen die Methanbildung begünstigt.
- e) Bei niedrigeren Temperaturen ist nach Schrader, Teggors und Theis /13/ mit einer vermehrten Bildung von Äthan zu rechnen. Dieses kann nach Aufarbeitung zu Äthylen als wertvoller Chemierohstoff benutzt werden.

4.2 Bisher bekannt gewordene Arbeiten zur katalytischen Kohlevergasung

Die ersten systematischen Untersuchungen zur katalytischen Kohlevergasung stammen von Kröger und Melhorn /2, 44, 45/. Einen Überblick über neuere Arbeiten geben McKee /46/ und Gangwal/Truesdale /33/. Als katalytisch wirksam sowohl für die Wasserdampfvergasung als auch für die hydrierende Vergasung, wurden im wesentlichen die Metalle der achten Gruppe (Eisen, Kobalt, Nickel, Platinmetalle) und die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle gefunden. Eine Zusammenstellung der bekannt gewordenen Arbeiten gibt Tabelle 1 für die katalytische Wasserdampfvergasung, Tabelle 2 für die katalytische hydrierende Vergasung.

Tabelle 1: Literatur zur katalytischen Wasserdampfvergasung

Untersuchte Metalle, bzw. deren Salze	Fe, Co, Ni	Ru, Rh, Pd Os, Ir, Pt	Mg, Ca, Sr Ba	Li, Na, K
Literatur- stelle	38, 47, 48 49, 50, 51 52, 53	50, 54, 55	36, 41, 46 49, 56, 57 58, 59, 60 61	36, 41, 48 49, 56, 62 63, 64, 65 66, 67, 68

Tabelle 2: Literatur zu katalytischen hydrierenden Vergasung

Untersuchte Metalle, bzw. deren Salze	Fe, Co, Ni	Ru, Rh, Pd Os, Ir, Pt	Mg, Ca, Sr Ba	Li, Na, K
Literatur- stelle	52, 53, 55 69, 70, 71 72	51, 52, 55 71	36, 59	36, 73, 74

wilson et al. /75/ untersuchten die Eignung von Mischkatalysatoren aus Kaliumcarbonat und Nickel für die Wasserdampfvergasung. Dabei gelang es ihnen zunächst mit Kaliumcarbonat die Wasserdampfvergasung zu katalysieren, um dann mit Nickel als Hydrierkatalysator die Methanisierung des Kohlenmonoxids und die Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe zu beschleunigen. Diese Methode kann jedoch wegen der Lage des Gleichgewichtes nur dann eine größere Methanausbeute der Wasserdampfvergasung bringen, wenn der Wasserdampfpartialdruck klein ist.

Einige andere Oxide, wie die von Kupfer, Vanadium, Zirkonium, Wismut, Antimon, Blei, Molybdän, Titan, Chrom und Bor wurden für die Wasserdampfvergasung von Haynes et al. /49/, allerdings mit mäßigem Erfolg, auf ihre katalytischen Eigen-

schaften geprüft.

Die Literaturangaben über die relative Aktivität der untersuchten Katalysatoren widersprechen sich teilweise stark. Dementsprechend besteht auch keine übereinstimmende Vorstellung über den Wirkungsmechanismus der Katalyse. Auch die Frage, ob die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalysatoren auf eine Absenkung der Aktivierungsenergie /62, 63, 76/ oder auf eine Zunahme der aktiven Zentren (und damit einer Vergrößerung des präexponentiellen Faktors in der Arrhenius - Gleichung) /48, 77, 78/ zurückzuführen ist, wird kontrovers diskutiert. Unstrittig ist allerdings, daß Kaliumcarbonat, beziehungsweise Kaliumhydrogencarbonat, sowie Calciumoxid bei der katalytischen Beschleunigung der Wasserdampfvergasungsreaktion sehr wirksam sind. Das gleiche gilt für Eisen und Nickel in ihrer reduzierten Form bei der hydrierenden Vergasung.

Die am weitesten entwickelten Prozesse der katalytischen Kohlevergasung sind Exxons COG - Prozeß /79, 80, 81, 82, 83/ und der von Batelle entwickelte BTC - Prozeß /59, 84, 85/. Im COG - Prozeß wird gemahlene Kohle mit einer Lösung von Kaliumcarbonat getränkt. Die 15 Gewichtsprozent enthaltende, getrocknete Kohle wird bei 700 °C und 35 bar in einer Wirbelschicht mit Wasserdampf vergast. Aus dem Produktgas wird Methan und Kohlendioxid ausgeschleust, der Rest (CO und H₂) in den Reaktor rezirkuliert. Exxon berichtet von guten, nicht näher quantifizierten Reaktionsgeschwindigkeitsbeschleunigungen, sowie einer Katalyse der Methanisierungsreaktion. Da durch die Rückführung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff die Bruttoreaktion des Prozesses nach Gleichung 5 verläuft, wird hier der bezüglich des Wärmeverbrauches günstigste Fall realisiert. Das Backvermögen der Kohle wird durch die Tränkung reduziert. Mims und Papst /78/ betrachten in ihren theoretischen Untersuchungen zur Wirkungsweise des Katalysators die Anlagerung des Sauerstoffes des Was-

sers an aktive Zentren der Kohleoberfläche als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Vergasungsreaktion. Das entspricht den von Wicke und Rossberg entwickelten Vorstellungen /28/. Durch den Katalysator wird die Zahl der aktiven Zentren erhöht.

Im BFC - Prozeß wird die Kohle mit einer Lösung aus Calciumoxid und Natriumhydroxid angemaischt. Die Maische wird auf 250 °C erhitzt und dreißig Minuten lang einem Druck von 50 bar ausgesetzt. Bei diesem Prozeß werden rund 3,4 Gewichtsprozent Calcium chemisch in die Kohle eingebunden. Das Natriumhydroxid öffnet während des Verfahrens die Kohlestruktur für die nachfolgende Diffusion des Calciums. Aus der so behandelten Kohle wird Natriumhydroxid ausgewaschen, das in den Prozeß zurückgeführt werden kann. Nach Trocknung hat diese mit Calcium dotierte Kohle eventuell vorhandene Backeigenschaften verloren. Beim Einsatz in einer Wasserdampfvergasung erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Katalysator um etwa das Fünffache, in einer hydrierenden Vergasung um das Dreifache. Bemerkenswert ist im letzteren Fall die etwa fünffach höhere Ausbeute an Äthan und Äthylen gegenüber einer Vergasung unbehandelter Kohle. Ein bei Battelle durchgeführter Vergleich der Reaktivitätserhöhung zwischen einer Kohle, die nach Exxon und die nach Battelle vorbehandelt wurde, ergab für den Fall einer Wasserdampfvergasung eine um 35 % größere Reaktivitätssteigerung der Exxonkohle.

4.3 Methoden der Katalysatorzugabe zur Kohle

Die Frage, wie man Kohle und Katalysator am günstigsten in Kontakt bringen kann, führte zu verschiedenen Verfahren:

- a) Trockenes Zumischen des pulverförmigen Katalysators zur Kohle /49, 63/.
- b) Tränkung der Kohle mit einer wässrigen Katalysatorlösung

und anschließendes Trocknen /45, 60, 67, 79/.

- c) Chemische Inkorporation des Katalysators aus heißer, wässriger Lösung unter Druck /84/.
- d) Tränkung der Kohle mit einer Lösung des Katalysators in organischen Lösemitteln /51/.
- e) Ionenaustausch, das heißt Auflösung mineralischer Kohlebestandteile in Säure und anschließende Tränkung mit wässriger Katalysatorlösung /86/.

Die bevorzugten Verfahren sind dabei das von Batelle verwendete Inkorporieren und das von Exxon benutzte Tränken mit wässrigen Lösungen. Die Frage, ob die Art der Zugabe des Katalysators zur Kohle und damit etwaige Unterschiede im Kontakt zwischen Kohle und Katalysator einen Einfluß auf die Größe der Reaktivitätssteigerung haben, ist aus der Literatur nicht eindeutig zu beantworten. Mims und Papst /78/ konnten bei Verwendung von Kaliumcarbonat als Katalysator einer Wasserdampfvergasung keinen Unterschied in der Reaktivität von Kohlen feststellen, die durch Tränkung, Ionenaustausch oder trockenes Zumischen dotiert wurden. Otto und Shelef /48/ fanden, daß die Reaktivität eines mit Wickelnitratlösung getränkten Koks während des Vergasungsversuches stark abnimmt. Wird der Versuch jedoch unterbrochen und der Koks erneut getränkt, so erreicht man bei der weiteren Vergasung die gleichhohe Anfangsreaktivität. Otto und Shelef versuchen dieses Verhalten dadurch zu erklären, daß sich der anfangs gute Kontakt des Katalysators mit der Kohleoberfläche durch die Entstehung neuer Oberflächen beim Abreagieren verschlechtert. Der Katalysator vermag demnach von seinem Platz auf der Kohleoberfläche aus nicht der Reaktionszone zu folgen, die mit zunehmender Reaktionsdauer in das Innere des Kohlekornes fortschreitet. Dadurch kann der allmähliche Verlust an Katalysatoraktivität erklärt werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage untersucht, ob es möglich ist, mit dem kontinuierlichen Antransport des Katalysators durch den zur Vergasung benötigten Wasserdampf, den Katalysator

ständig neu an die Reaktionszone heranzuführen. Ließe sich dieser dauernde Transport des Katalysators an den Reaktionsort durchführen, so wäre mit einer Reduzierung der benötigten Katalysatormenge und einer Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität über längere Zeit zu rechnen.

9. Phasengleichverhalten von anorganischen Salzen in hochgespanntem Wasserdampf

9.1 Allgemeines Phasendiagramm von Wasser - Salz - Systemen

Die katalytische Beschleunigung der Kohlevergasung mittels dampferhitzter Salze erfordert die Kenntnis des Phasenverhaltens des Systems Wasser - Salz. Es müssen die Phasengleichgewichte (fest, flüssig, gasförmig, beziehungsweise überkritisches Fluid) in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Systems vorliegen. Das Phasenverhalten wird in der Literatur häufig durch Druck - Konzentrationsdiagramme (Abbildung 4), beziehungsweise das Druck - Temperatur - Projektionen der dreidimensionalen $p - T - x$ - Diagramme (Abbildung 5) dargestellt. Abbildung 4 zeigt die Phasengrenzkurven innerhalb des Gebietes der kritischen Kurve als Funktion von Druck und der Konzentration von Salz im Wasser bei konstanter Temperatur. Im Bereich des überkritischen Fluids oberhalb des kritischen Druckes p_{kr} kann im überkritischen Fluid ohne Bildung einer neuen Phase Salz bis zur Gleichgewichtskonzentration fest/flüssig aufgelöst werden. Gemische, deren Zustandspunkte in dem Gebiet liegen, das durch die Phasengrenzlinie A - KP - B und die Linie slg begrenzt ist, zerfallen in zwei Phasen. Die leichtere Phase mit dem geringen Gehalt an Salz, deren Zustandspunkt auf der Phasengrenzlinie A - KP liegt, wird nachfolgend als gasförmige Phase, die schwerere Phase, deren Zustandspunkt auf der Phasengrenzlinie zwischen KP und B liegt, wird als flüssige Phase bezeichnet. Beim Druck p_{slg} steht Dampf mit einer geringen Menge darin gelösten Salzes (A), mit einer gesättigten Salzlösung (B) und dem Festkörper (C) im Gleichgewicht. Unterhalb der Linie slg befindet sich das Zweiphasengebiet Gas - Feststoff. Hier tritt keine flüssige Phase auf. Liegt der Zustandspunkt des Systems in diesem Gebiet, so bildet sich eine Gasphase mit geringer Salzkonzentration und eine feste Salzphase.

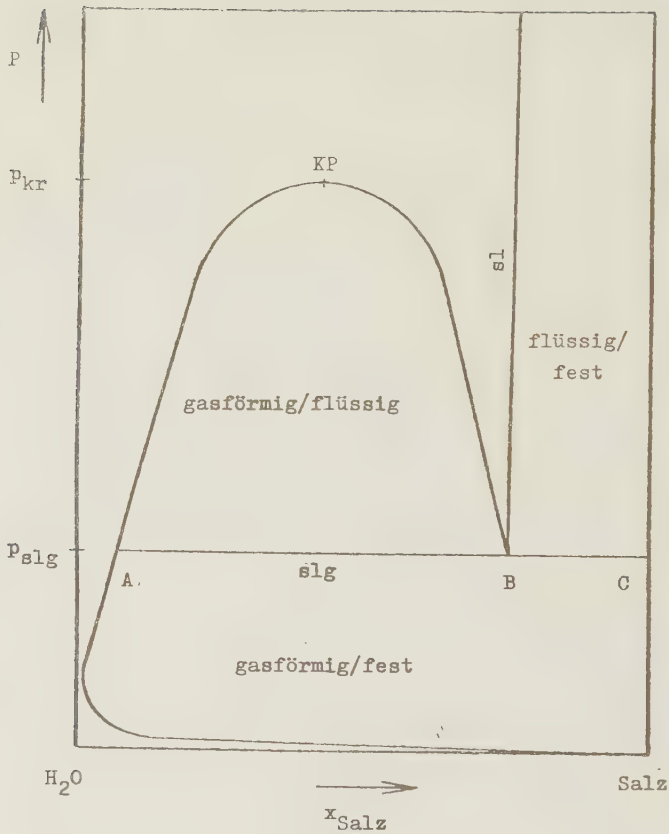


Abb. 4: P - x - Schnitt durch das Phasendiagramm, dessen P - T - Projektion Abb. 5 zeigt, für eine Temperatur zwischen den Temperaturen in den Punkten $KP_{\text{H}_2\text{O}}$ und T_{Salz}

Mit der Temperatur ändert sich die Lage der Phasengrenzlinien im $p - x$ - Diagramm. Die kritischen Punkte liegen bei anderen Drücken und Salzkonzentrationen. Die Dreiphasengrenzlinie s_{lg} verschiebt sich bezüglich des Druckes. Diese Vorgänge sind in einem dreidimensionalen $p - T - x$ - Diagramm darstellbar. Üblich sind Projektionen dieser Diagramme in die $p - T$ - Ebene. Abbildung 5 zeigt eine solche $p - T$ - Projektion. Sie enthält die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten Wasser und Salz. Sublimations-, Schmelz- und Dampfdruckkurve des Wassers laufen im Tripelpunkt T_{H_2O} zusammen, die entsprechenden Kurven des Salzes im Tripelpunkt T_{Salz} . KP_{H_2O} und KP_{Salz} stellen die kritischen Punkte der beiden reinen Komponenten dar. Die gestrichelte Verbindungslinie von KP_{H_2O} zu KP_{Salz} wird als kritische Kurve bezeichnet. Sie gibt den Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck des Systems für die kritischen Punkte wieder. Die mit einer Temperaturänderung gleichzeitig verbundene Änderung der Salzkonzentrationen in den kritischen Punkten kann in dieser Darstellungsform nicht berücksichtigt werden. Die Abbildung 5 enthält noch den Quadrupelpunkt Q , in dem die festen Phasen Eis und Salz mit flüssiger Lösung und Dampf im Gleichgewicht stehen. Auf den vier von Q ausgehenden Dreiphasenlinien befinden sich die jeweils angesprochenen Phasen im Gleichgewicht. Die Linie s_{2lg} ist die Dampfdruckkurve der mit Salz gesättigten Lösung. Sie setzt sich aus allen Punkten B (in Abbildung 4) der $p - x$ - Diagramme für unterschiedliche Temperaturen zusammen. Das beschriebene $p - T$ - Diagramm (Abbildung 5) gibt allgemein das Verhalten von Systemen mit ununterbrochener kritischer Kurve wieder. Verläuft die Dreiphasenlinie s_{2lg} zu so hohen Drücken, daß die kritische Kurve geschnitten wird, so liegt ein System mit unterbrochener kritischer Kurve vor (Abbildung 6). Dies geschieht in Systemen, in denen die Salzlöslichkeit im Wasser gering ist, wodurch der Dampfdruck der gesättigten Lösung hoch ist und den kritischen Druck erreicht. Die Schnittpunkte D und E der Dreiphasenlinie mit

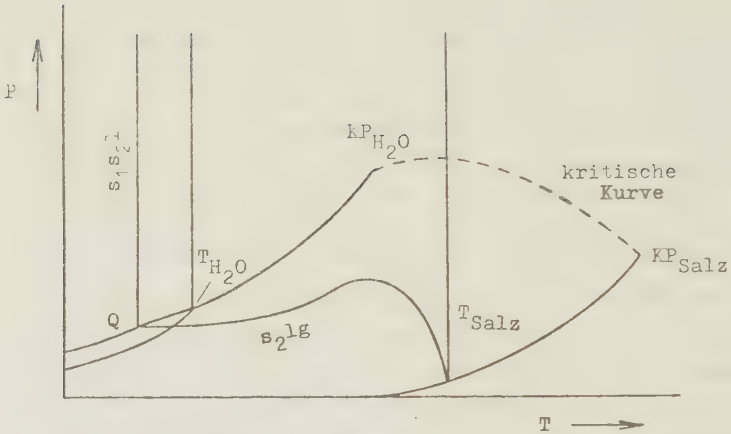


Abb. 5: P - T - Projektion des Phasendiagramms eines binären Systems mit ununterbrochener kritischer Kurve
 s = fest, l = flüssig, g = gasförmig,
 Index 1 = Wasser, Index 2 = Salz

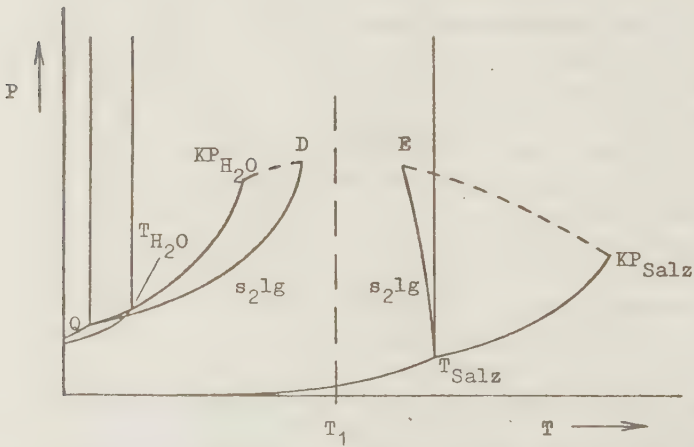


Abb. 6: P - T - Projektion des Phasendiagramms eines binären Systems mit unterbrochener kritischer Kurve

der kritischen Kurve werden als kritische Endpunkte bezeichnet. Bei Temperaturen zwischen den kritischen Endpunkten existiert kein Zweiphasengebiet flüssig/gasförmig. Ein $p - x$ - Schnitt bei T_1 in Abbildung 6 zeigt, daß neben einer fluiden Phase mit geringen Mengen gelösten Salzes, im Gleichgewicht festes Salz vorliegt (Abbildung 7). Die Zusammensetzung der fluiden Phase ist durch die Linie sg gegeben.

Zu den Systemen mit unterbrochener kritischer Kurve gehören zum Beispiel die binären Systeme von Wasser mit SiO_2 , NaSO_4 , Na_2CO_3 und K_2SO_4 . Ununterbrochene kritische Kurven besitzen unter anderen die Systeme von Wasser mit NaCl , KCl , KOH und K_2CO_3 . (Weitere Systeme siehe /89, 90/)

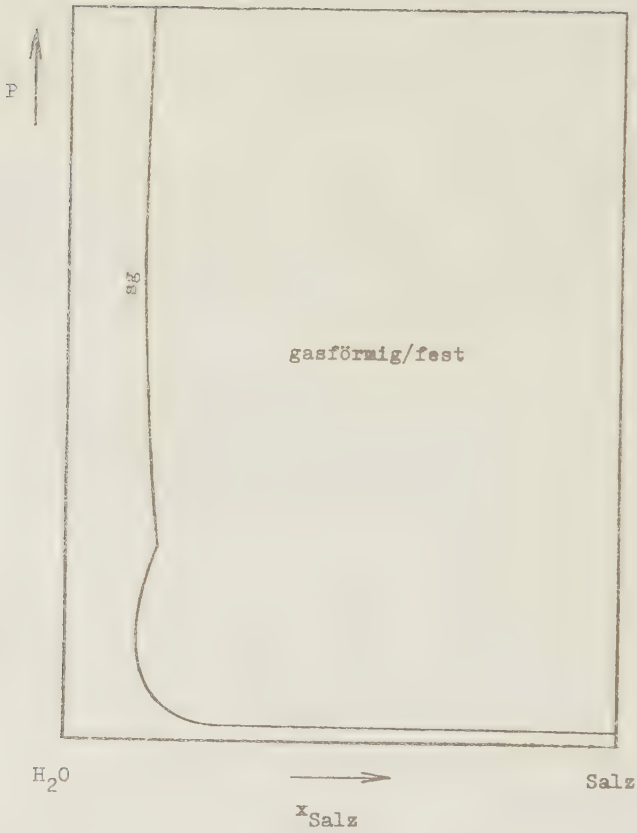


Abb. 7: $P - x$ - Schnitt durch das Phasendiagramm, dessen $P - T$ - Projektion Abb. 6 zeigt, für die Temperatur T_1

5.2 Das Phasendiagramm Wasser - Natriumchlorid

Vollständig vermessene Phasendiagramme von Wasser - Salz - Systemen sind, außer für das System Wasser - Natriumchlorid, nicht bekannt. Kennedy und Sourirajan /91/ bestimmten die kritische Kurve von Wasser - NaCl bis 700 °C. Bei dieser Temperatur wird ein kritischer Druck von 1240 bar erreicht. Von dort verläuft nach Tödheide /87/ die kritische Kurve über ein Druckmaximum zum kritischen Punkt von Natriumchlorid, der nach Schätzungen von McGonigal /92/ bei etwa 3000°C liegt.

Abbildung 8 zeigt für dieses System einen Ausschnitt aus dem allgemeinen Diagramm Abbildung 4 zwischen den Dreiphasenlinien beim Druck p_{slg} und der Phasengrenzlinie sl . In Abbildung 8 sind die Phasengrenzkurven für das Zweiphasengebiet gasförmig/flüssig, dem Kurvenabschnitt A - KP - B der Abbildung 4 entsprechend, für verschiedene Temperaturen dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen wurden für die einzelnen Temperaturen die jeweiligen Dreiphasengrenzlinien slg und die Phasengrenzlinien sl nicht eingetragen. Die Verbindung der Endpunkte der Isothermen bilden die Linien des gesättigten Gases, beziehungsweise der gesättigten Lösung beim Druck des Tripelpunktes (entsprechend den Punkten A und B in Abbildung 4 für eine Temperatur). Die gestrichelte Kurve stellt die kritische Kurve dar. Der Zustand des Systems oberhalb des kritischen Druckes wird als überkritisches Fluid bezeichnet. Unterhalb des jeweiligen kritischen Druckes liegt über dem rechten Ast der Isotherme Flüssigkeit, über dem linken Ast Gas vor. Gelangt man durch Erhöhung des Druckes aus dem einphasig gasförmigen oder flüssigen Gebiet in das Gebiet des überkritischen Fluids, so geschieht dies ohne Phasenübergang, das heißt, die drei angesprochenen Zustände sind nicht unterscheidbar. Da Phasendiagramme für andere Wasser - Salz - Systeme nicht vorlagen, wurde angenommen, daß sich andere Systeme grundsätzlich dem Wasser - Natriumchlorid - System ähnlich verhalten. Eine Rechtferti-

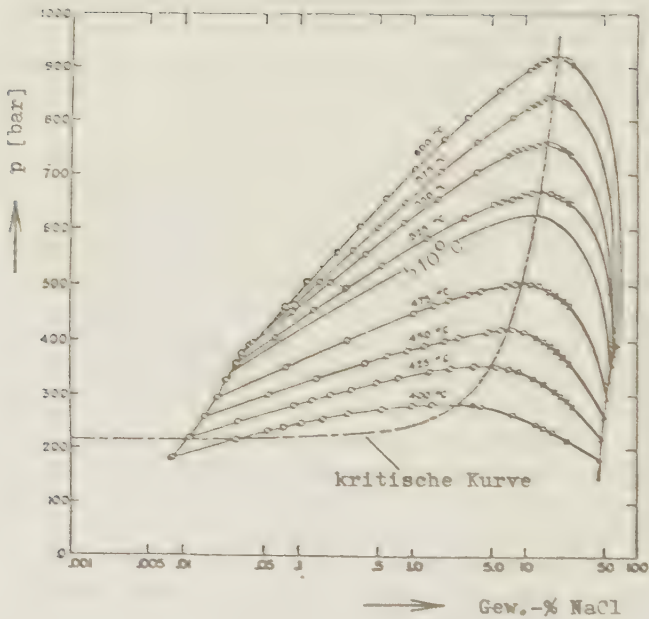


Abb. 8: Phasengrenzkurven des Zweiphasengebietes gasförmig/ flüssig des Systems Wasser - Natriumchlorid für verschiedene Temperaturen. Die gestrichelte Kurve stellt die kritische Kurve dar.

gung dieser Annahme bieten neuere, von Baierlein vorgenommene Messungen über die Löslichkeit von K_2CO_3 und $KHCO_3$ in hochgespanntem Wasserdampf. /93/.

Die Zunahme der Löslichkeit von Kaliumhydroxid im Wasserdampf mit steigendem Druck, verläuft nach Woyke /3/ parallel zur Zunahme der katalytischen Aktivität des wasserdampfgelösten Katalysators mit steigendem Druck bei der Umsetzung von Kohle mit Wasserdampf.

5.3 Verhalten von Überkritischen Wasser - Salz - Systemen bei der Entspannung und die sich daraus ergebenden Anforderungen zur Kohlevergasung mit dampfgelösten Katalysatoren

Aus den vorangegangenen Überlegungen ergibt sich, daß wegen der Löslichkeit der Katalysatoren im Wasserdampf, Drücke oberhalb 300 bar zu einer größeren Beschleunigung der Vergasungsreaktion notwendig sind. Bei den für die Vergasung notwendigen Temperaturen sind diese Drücke technisch nur schwer beherrschbar und mit großer Wahrscheinlichkeit unwirtschaftlich. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die Frage geprüft, ob es möglich ist, den Zustand feinsten Verteilung des Salzes wie er im überkritischen Zustand vorliegt, auch bei niedrigeren Drücken aufrechtzuerhalten.

- Ein möglicher Weg dies zu erreichen, liegt darin, zunächst unter hohen Drücken und geeigneten Temperaturen eine überkritische Lösung von Wasser und Salz herzustellen, diese dann isenthalp auf Reaktordruck zu entspannen und anschließend auf Reaktortemperatur aufzuheizen.

Verfolgt man diesen Vorgang im Phasendiagramm, so erkennt man, daß dabei die Zweiphasengebiete gasförmig/flüssig oder gasförmig/fest berührt oder durchschritten werden können.

Thermodynamisch ist in diesen Gebieten eine einphasige Lösung von Salz in Dampf mit der gleichen Salzkonzentration wie im überkritischen Fluid nicht stabil. Aus der Kenntnis der Vorgänge bei der Versalzung von Dampfturbinen ist bekannt, daß sich übersättigte Lösungen von Salzen im Dampf bilden können. Die übersättigten Lösungen sind im Gebiet des trockenen Dampfes bemerkenswert stabil. Erst bei Erreichen der Zone, die den trockenen Dampf vom Naßdampf trennt (Wilson - Zone), werden nach Sastry /94/ Salzablagerungen auf den Turbinenschaufeln gefunden. In der Wilson - Zone fällt das Salz quantitativ aus, so daß der Naßdampfteil der Turbine keine Ablagerungen enthält. Da sich bei einer isentropen Entspannung aufgrund des Joule - Thomson - Effektes das System abkühlt, muß zur Vermeidung des Naßdampfgebietes, bei gegebenem Druck, eine Mindesttemperatur eingehalten werden.

Anhand eines Beispiels werden im folgenden die Kriterien zur Festlegung von Druck, Temperatur und Konzentration bei Dampferzeugung und Entspannung erläutert:

Der maximal mögliche Druck in einem Dampferzeuger sei aus Festigkeitsgründen auf 500 bar begrenzt. Druck und Temperatur im Vergaser sollen 40 bar und 300 °C betragen. Als im Dampf zu lösendes Salz soll Natriumchlorid verwendet werden. Das nach Angaben der VDI - Wasserdampf Tafeln /95/ angefertigte Enthalpie - Druck - Diagramm des Wassers (Abbildung 9) zeigt, daß bei einem Ausgangsdruck von 500 bar zur Vermeidung des Naßdampfgebietes bei anschließender Entspannung auf 40 bar, die Dampferzeugertemperatur mindestens 510 °C betragen muß. Der Dampf kühlt sich bei der Entspannung auf etwa 250 °C ab. Aus Abbildung 8 geht hervor, daß bei einer Temperatur von 510 °C und einem Druck von 500 bar eine Natriumchloridkonzentration bis maximal 0,4 Gewichtsprozent einphasig im Dampf gelöst werden kann. Ist eine Druckerhöhung im Dampferzeuger auf den kritischen Druck von 620 bar oder höher möglich, so lassen sich bei der Temperatur von

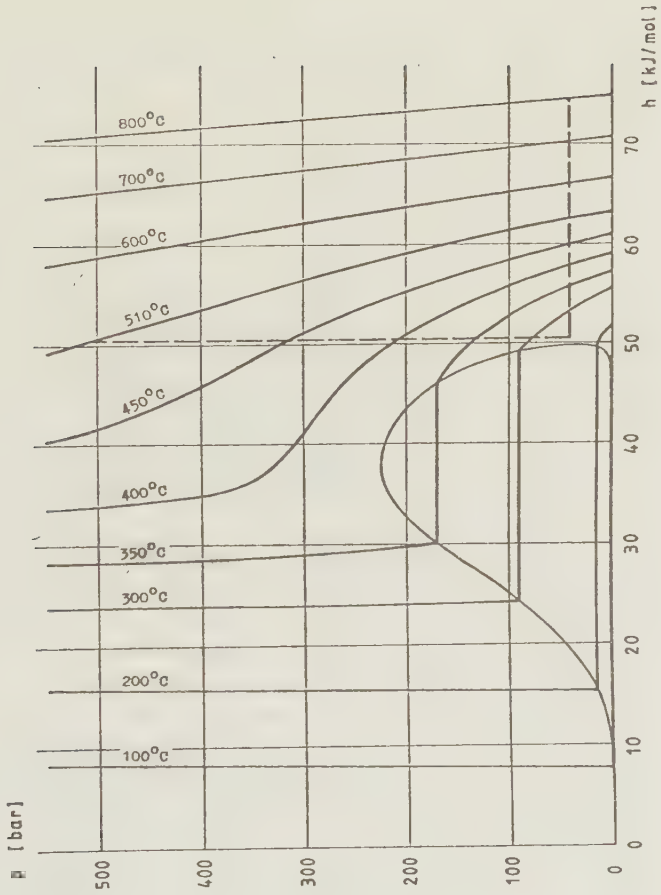
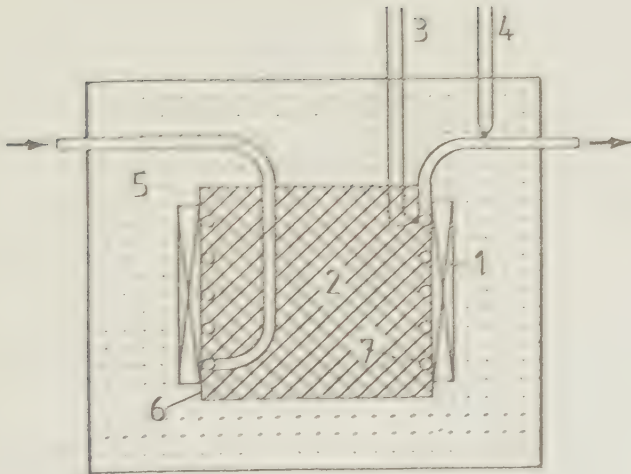


Abb. 9: Enthalpie - Druck - Diagramm des Wassers

510 °C bis zu zirka 60 Gewichtsprozent Natriumchlorid im Überkritischen Fluid lösen.

5.4 Versuche zur Entspannung von Salzlösungen im Wasserdampf

Die Frage, ob sich bei der Entspannung eines überkritischen, salzhaltigen Fluids bei Vermeidung des Naßdampfgebietes des Wassers übersättigte Lösungen bilden, die auch bei einer Aufheizung um mehrere hundert Grad Celsius hinreichend stabil sind, wurde experimentell untersucht. Zu diesem Zweck wurde von M. Wenger ein Dampferzeuger (Abbildung 10) konstruiert, mit dem Dampf von 510 °C bei 500 bar erzeugt werden kann. Ein 4000 mm langes Inconelrohr (Werkstoff Inconel 600) mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einem Innendurchmesser von 2 mm wurde spiralenförmig gewickelt und eng anliegend in einen einseitig verschlossenen Stahlzylinder mit einem Innendurchmesser von 120 mm und 3 mm Wandstärke, sowie einer Höhe von 160 mm eingepaßt. Der Stahlzylinder wurde von einer zylindrischen Heizmanschette (Innendurchmesser 26 mm, Höhe 160 mm) der Firma Erge umschlossen. Über ein Ni-Cr-Ni - Thermoelement, das am letzten Drittel des Inconelrohres innerhalb des Stahlzylinders befestigt war, wurde die Temperaturregelung der elektrischen Heizmanschette (Heizleistung 2,5 kW) mit Hilfe eines PID - Zweipunktreglers Pantatherm S von Siemens vorgenommen. Die Messung der Dampfaustrittstemperatur erfolgte mit Hilfe eines Ni-Cr-Ni - Thermoelementes, das am Inconelrohr außerhalb der Heizzone befestigt war. Die Meßwerte beider Thermoelemente wurden mit einem Zwölfpunkt-drucker Kompensograph LP von Siemens aufgeschrieben. Der Stahlzylinder wurde zur besseren Wärmeleitung mit Magnesiumoxidpulver gefüllt. Zur Wärmeisolation nach außen wurde der gesamte Dampferzeugerblock auf eine Asbestplatte in einen Topf mit einem Durchmesser von 340 mm gestellt, und der freie Zwischenraum mit Kieselgur gefüllt.



- 1 Elektrische Heizmanschette
- 2 Magnesiumoxidpulver
- 3 Thermoelement
- 4 Thermoelement
- 5 Kieselgur
- 6 Stahlzylinder

Abb. 10: Der Hochdruckdampfzeuger

Durch eine Kolbendosierpumpe Normados VE 41 von Kran und Lübbe, die auf 550 bar Förderdruck und eine maximale Förderleistung von 2 l/h ausgelegt war, wurde die jeweilige Lösung in den Dampferzeuger gefördert. Da zum Teil hochkorrosive Medien zu fördern waren, wurde ein Pumpenkopf aus Hastelloy C und ein Kolben aus Aluminiumoxid, später aus Keramik eingesetzt. Durch eine elektrische Hublängenverstellung war die fernbediente Regulierung der zu fördernden Lösungsmenge möglich, die durch ein Durchflußmeßgerät Liquidam der Firma Setaram, das im Pumpenzulauf installiert war, gemessen wurde. Dieses Gerät mißt die Wärmeaufnahme der Flüssigkeit und setzt sie in Beziehung zum Durchfluß. Damit sind kleine Flüsse unter 1 - 2 l/h gut meßbar. Der Druck im Dampferzeuger wurde durch ein Ventil VE 2/103/0,5 der Firma Dr. Thiedig gehalten, das über ein mit Kreuzgelenken verbundenes Gestänge fernbedient werden konnte. Die Druckmessung geschah durch ein Manometer, das über eine Kapillare ($\phi_{\text{innen}} = 1,6 \text{ mm}$) an die Rohrleitung zwischen Pumpe und Dampferzeuger angeschlossen war. Bei konstanter Lösungszufuhr wurde der Druck im Dampferzeuger durch das Entspannungsventil auf gleicher Höhe gehalten und der auf Atmosphärendruck entspannte Dampf zur Wiederaufheizung in einen zweiten Dampferzeuger geschickt. Dieser überhitzte Dampf wurde ins Freie abgelassen. Die Frage, ob nach Durchlaufen dieser Versuchsstrecke Salz mit dem abgelassenen Dampf ankam, konnte bei Alkalisalzen durch die Färbung einer in den Dampfstrom gehaltenen Flamme entschieden werden. Je nach Versuchsbedingungen trat der Dampfstrom entweder stetig und unsichtbar oder mit stoßweise auftretenden, rauchartigen Strähnen aus der Versuchsstrecke aus. Dies, und die Tatsache, daß nur bei letzterem Betriebszustand das Entspannungsventil durch abgelagertes Salz verstopfte, wurde als Hinweis darauf gewertet, daß im ersten Fall eine feinverteilte übersättigte Lösung von Salz in Dampf hergestellt werden konnte, im letzteren Fall sich jedoch größere Salzkristalle bildeten.

Sowohl Messungen von Wenger /96/ als auch eigene Messungen zeigen in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Sastry /94/, daß bei Vermeidung des Naßdampfgebietes übersättigte Lösungen von Salz in Wasserdampf hergestellt werden können. Mit der beschriebenen Versuchsanordnung aus Hochdruckdampferzeuger, Entspannungsventil und Nacherhitzer läßt sich das Verhalten des katalysatorhaltigen Dampfes nur bezüglich der im Vergasungsprozeß auftretenden Temperaturen, jedoch nicht des Druckes simulieren. Im Vergasungsprozeß wird nämlich das überkritische Fluid auf einen Reaktordruck entspannt, der mit 40 - 70 bar weit über Atmosphärendruck liegt.

5.5 Eigenschaften überkritischer wässriger Salzlösungen

Besonders wichtig für die Beurteilung überkritischer wässriger Salzlösungen sind deren Dichten, Dielektrizitätskonstanten und Viskositäten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Das Diagramm Abbildung 11, das nach Angaben der VDI - Wasserdampf tafeln /95/ angefertigt wurde, zeigt die Dichte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Bei geringen Mengen an Salz im überkritischen Wasserdampf sind die Abweichungen vom Wasserdampfdiagramm vernachlässigbar. Weiterhin sind in Abbildung 11 die Linien konstanter Dielektrizitätskonstanten eingetragen. Sie basieren auf Messungen von Fogo, Benson und Copeland /97/, sowie Berechnungen von Quist und Marshall /98/. Die gestrichelte Linie stellt die kritische Kurve des Systems Wasser - Natriumchlorid dar. Man erkennt, daß die kritische Kurve in der Nähe der kritischen Dichte des Wassers liegt. Nach neueren Messungen von Baierlein scheint dies auch für andere Wasser - Salz - Systeme zu gelten.

Die Löslichkeit von Salzen im Wasserdampf nimmt mit dessen Dichte und Dielektrizitätskonstante zu. Nach Franck /99/ reichen Dichten von 0,2 bis 0,3 g/cm³ und Dielektrizitätskon-

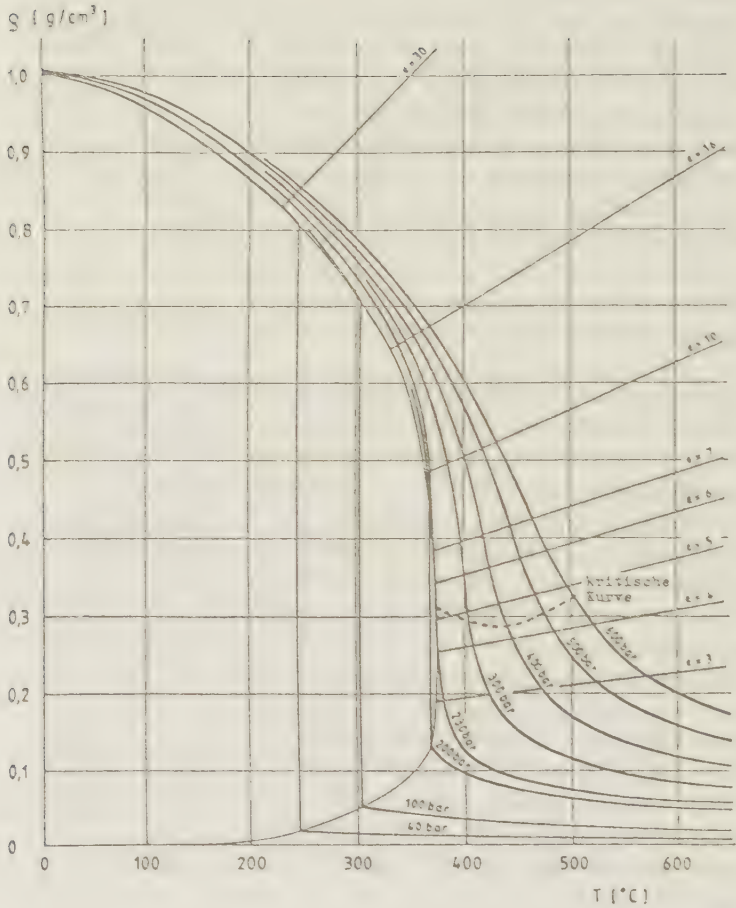


Abb. 11: Dichte - Temperatur - Diagramm des Wassers mit kritischer Kurve (gestrichelt) des Systems Wasser - Natriumchlorid

stanten bis herab zu Werten von 4 bis 5 aus, um Salze in beträchtlichen Mengen in überkritischem Wasserdampf zu lösen. Die Viskosität der überkritischen Salzlösungen ist um etwa den Faktor 20 bis 25 kleiner als die des flüssigen Wassers /99/. Dies führt zu einer hohen Beweglichkeit der gelösten Salzteilchen, deren Dissoziationsgrad mit zunehmender Dichte und abnehmender Temperatur zunimmt. Die aufgrund der niedrigen Viskosität begünstigte Diffusion der Salzteilchen wirkt sich für den vorliegenden Anwendungsfall des Transportes von Katalysatorteilchen an die Kohle günstig aus.

Eine Verringerung der Dichte überkritischen Wassers unter die kritische Dichte ist mit einer Absenkung der Dielektrizitätskonstanten auf Werte verbunden, wie sie für unpolare, organische Lösungsmittel charakteristisch sind ($DK = 2 - 4$). Dies ist auf eine Reduzierung der Wasserstoffbrückenbindungen in diesem Dichte - Temperaturbereich zurückzuführen und hat eine gute Löslichkeit organischer Stoffe, die in flüssigem Wasser wenig oder gar nicht löslich sind, zur Folge. Nach Untersuchungen von Modell /100/ besitzt überkritisches Wasser im Bereich der kritischen Dichte sowohl ein gutes Lösungsvermögen für anorganische polare als auch für organische unpolare Substanzen.

6. Aufbau der Versuchsanlage

6.1 Arbeitsprinzip

Bei der Untersuchung der Umsetzung von Kohle und Koks mit den Vergasungsmitteln Wasserdampf, Wasserstoff und Gemischen aus Wasserdampf und Wasserstoff werden die Vergasungsmittel mit konstanter Geschwindigkeit in ein mit Kohle oder Koks gefülltes Reaktionsrohr eingespeist, das elektrisch von außen beheizt wird (allotherme Vergasung). Die Reaktionsprodukte, sowie nicht umgesetztes Vergasungsmittel werden aus dem Rohr stetig abgezogen und nach Menge und Zusammensetzung analysiert. Zwei Apparaturen standen zur Verfügung:

- Eine bezüglich des Feststoffes diskontinuierlich arbeitende Apparatur und
- eine bezüglich des Feststoffes kontinuierlich arbeitende Apparatur.

Letztere ist mit Vorrichtungen ausgestattet, die während des Versuches eine Einspeisung von Kohle oder Koks, sowie einen Ascheabzug erlauben.

Abbildung 12 zeigt das Fließbild der Anlage in der Endausbaustufe als kontinuierlich arbeitende Apparatur. Die Details A und B stellen die Vorrichtungen zur Einspeisung von Wasserdampf und von Gasen in den Reaktor dar, Detail C den Reaktor und Detail D die Analysengeräte für das Vergasungsprodukt. Die Vorrichtungen zur Einspeisung der Vergasungsmittel, sowie zur Analyse der Reaktionsprodukte werden mit unwesentlichen Veränderungen bei allen Versuchen verwendet. Ein Teil der Versuche wird mit der diskontinuierlich arbeitenden Apparatur, ein anderer Teil mit der kontinuierlich arbeitenden Apparatur durchgeführt. Bis auf die Geräte zur Analyse des Produktgases sind sämtliche Anlagenteile in einer während der Versuche abgeschlossenen Explosionskammer

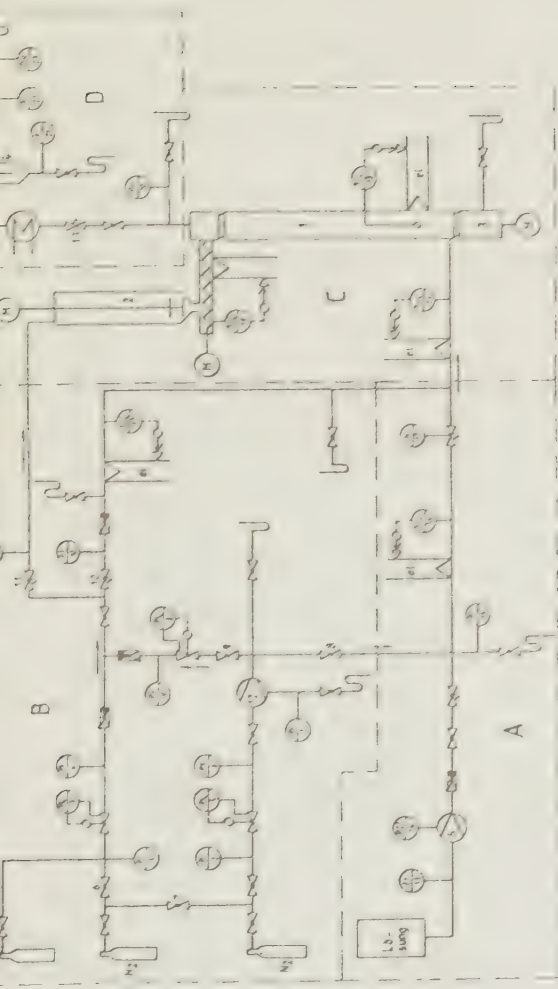


Abb. 12: Pließbild der Kohlevergasungsanlage

untergebracht. Die Anlage wird von einer Meßwarte aus fernbedient, in der auch alle Versuchsparameter angezeigt, beziehungsweise registriert werden.

6.2 Vorrichtungen zur Bereitstellung und Einspeisung von Vergasungsmitteln

Neben der Erzeugung von hochgespanntem Wasserdampf, ist auch die Möglichkeit der Einspeisung von Wasserstoff beziehungsweise Inertgasen (Stickstoff) vorgesehen, um in der Kohlevergasungsanlage Wasserstoff und Wasserdampf einzeln oder im Gemisch als Vergasungsmittel einsetzen zu können.

Die in Detail A von Abbildung 12 gezeigte Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserdampf beziehungsweise überkritischen Salzlösungen unter hohen Drücken entspricht im wesentlichen der in Abschnitt 5.4 beschriebenen Versuchsstrecke. Aus einem Vorratsbehälter mit Wasser oder Salzlösung gelangt die Flüssigkeit über ein Durchflußmeßgerät FI 13 vom Typ Liquidam in die Pumpe 5 vom Typ Normados NP 41. Diese Pumpe erlaubt Arbeitsdrücke bis 550 bar. Zu ihrer Sicherung gegen Überlastung ist ein Überdruckventil PZ+ 14 der Firma Tescom Typ - Nummer 26-1721-24 eingebaut. Übersteigt der Druck nach der Pumpe den am Überdruckventil eingestellten Wert von 550 bar, so strömt Flüssigkeit durch das Ventil in den Pumpenzulauf zurück. Dies macht sich durch eine Absenkung des Flusses in FI 13 bemerkbar. Bei Erreichen des Solldruckes schließt das Ventil wieder. Die Flüssigkeit gelangt dann in den elektrischen Dampferzeuger TIC 16. Mit Hilfe des fernbedienten Ventils H 17 wird der Druck im Dampferzeuger konstant gehalten, so daß die auf Reaktordruck entspannte, abströmende Dampfmenge der eingespeisten Flüssigkeitsmenge entspricht. Der Druck im Dampferzeuger wird durch ein Manometer PI 15 der Klasse 0,6 der Firma VDO gemessen. Der entspannte Dampf wird in einem weiteren Dampferzeuger PIC 24 auf Reak-

tortemperatur nacherhitzt und dann in den Reaktor eingespeist.

Das Vergasungsmittel Wasserstoff wird bei den Versuchen zur hydrierenden Vergasung aus einer Druckflasche mit 200 bar Anfangsdruck entnommen. Reicht der Flaschendruck, der durch ein Manometer PI 1 angezeigt wird aus, so wird an einem Druckreduzierventil PC 3 vom Typ Grove Mity Mite Modell 94, 11486 P 2A der Firma petro gas ausrüstungen, der benötigte Gasdruck eingestellt. Die Kontrolle erfolgt mit dem Manometer PI 4. An der Stelle FI 10 wird der Wasserstoffdurchfluß mit einem Massendurchflußmesser für Gase U 70 R der Firma Seta-ram gemessen. Dieses Gerät mißt die Wärmeaufnahme des Gases und setzt sie in Beziehung zum Durchfluß. Durch ein By - pass - System 7 HP 1 sind Flüsse bis 500 NH_2/h meßbar. Die Meßwerte werden durch ein Digitalvoltmeter in der Warte angezeigt. Die Einstellung des gewünschten Flusses erfolgt über ein Feinreguliertventil 10 vom Typ 10 VRM - 2812 - TG der Firma Autoclave Engineers. Der Wasserstoff wird in einem Kapillarrohr vorgewärmt (Länge 3000 mm, 3,2 mm Außen-, 1,6 mm Innendurchmesser, Werkstoff Inconel 600), das spiralenförmig gewickelt in den Stahlzylinder des Dampferzeugers neben das Dampferzeugerrohr eingepaßt ist. Die Wasserstoffleitung mündet hinter dem Entspannungsventil H 17 in die Dampfleitung ein, so daß bei geschlossenem Ventil H 17 reine Hydrierversuche, bei geschlossenem Ventil 10 reine Wasserdampfvergasungsversuche gefahren werden können. Im übrigen können Wasserstoff - Dampf - Gemische in beliebigem Mengenverhältnis hergestellt werden. Nach Erhitzen auf Reaktortemperatur im Nacherhitzer TIC 24 wird das Gemisch in den Reaktor eingespeist.

Höhere Wasserstoffdrücke als durch den Flaschendruck vorgegeben, können mit Hilfe eines Membrankompressors 12 erzeugt werden. Zu diesem Zweck wird das Absperrventil 6 geschlossen und das Ventil 7 geöffnet. Alle verwendeten Absperrventile sind vom Typ 10 V 2081 der Firma Autoclave Engineers. Über die Reduzierstrecke aus dem Manometer PI 2, dem Reduzierventil

til PC 5 und dem Manometer PI 6 gelangt das Gas in den Kompressor 12. Der von der Firma Hofer gelieferte Hochdruck - Membran - Umfüllkompressor 500 MKU 01 ist für einen Druck von 500 bar ausgelegt. Das komprimierte Gas gelangt bei geschlossenem Ventil 8 in ein Druckreduzierventil PC 8 (gleiches Modell wie PC 3). Damit wird der gewünschte Druck exakt eingestellt und durch ein Manometer PI 9 angezeigt. Über das Feinreguliertventil 10 strömt der komprimierte Wasserstoff in die oben beschriebene Meß- und Aufheizstrecke.

Die Druckreduzierstrecke PI 2 - PC 5 - PI 6 - 12 wird bei geschlossenen Ventilen 7 und 9, sowie geöffnetem Ventil 8 bei Versuchsbeginn dazu benutzt, um den Reaktor mit Stickstoff auf Reaktionsdruck vorzuspannen. Dies ist besonders beim Betrieb des großvolumigen kontinuierlichen Reaktors notwendig, damit der Reaktor bei Versuchsbeginn unter Druck steht und nicht erst durch den einströmenden Wasserdampf der Druck aufgebaut werden muß. Außerdem muß der Kohlevorratsbehälter und die Schnecke mit Stickstoff gefüllt sein, damit kein Wasserdampf kondensieren kann. Nach Füllen des Reaktors mit Stickstoff auf Reaktionsdruck wird das Ventil H 17 geschlossen und beim Betrieb mit überkritischen Salzlösungen der Dampferzeuger auf überkritischen Druck vorgepannt. Dies ist notwendig, damit beim ersten Einpumpen von Salzlösung in den heißen Dampferzeuger kein Salz ausfällt, solange der Betriebsdruck noch nicht erreicht ist.

Bei Wasserdampfvergasungsversuchen im kontinuierlichen Reaktor kann zudem bei geschlossenen Ventilen 8 und 10, sowie geöffneten Ventilen 9 und 11 eine Spülung von Kohlevorratsbehälter und Förderschnecke mit definierten Stickstoffmengen vorgenommen werden.

6.3 Der diskontinuierliche Reaktor

Eine schematische Darstellung des bezüglich des Feststoffes diskontinuierlich arbeitenden Reaktors zeigt Abbildung 13. Für erste Versuche wurde ein Rohr aus einem geschmiedeten Hohlstahl (Werkstoffnummer 1.4571) verwendet. Seine Länge betrug 1000 mm, sein Außendurchmesser 51 mm und sein Innendurchmesser 25 mm. Das Kontaktrohr war an beiden Enden durch Deckelflansche mit Einfachkonusdichtungen verschlossen. Deckel, Rohrflansche und Dehnbolzen bestanden aus Sonderstahl der Werkstoffnummer 1.4988.

Das Reaktionsrohr wurde durch drei Heizmanschetten (je 300 mm hoch, 2,5 KW Heizleistung) der Firma Erge beheizt. Jede Manschette ließ sich stufenlos durch einen Transformator von Hand regeln. Die Temperaturkontrolle erfolgte durch drei Ni-Cr-Ni - Thermoelemente, die sich in der Koksschüttung auf Höhe der jeweiligen Heizmanschette befanden. Die Thermoelemente steckten in 3,2 mm starken Schutzrohren aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571), die am freien Ende im Reaktor zugeschweißt waren und am entgegengesetzten Ende durch einen eingeschraubten Verschlußstopfen im unteren Deckelflansch ins Freie mündeten. Die Schutzrohre waren mit Hochtemperaturhartlot in den Verschlußstopfen (Durchmesser 3/4") eingelötet. Die Anzeige und Registrierung der mit den Thermoelementen gemessenen Temperaturen im Koks Bett erfolgte durch einen Zwölfpunkt drucker Kompensograph IP von Siemens.

Im unteren Teil des Reaktionsrohres steckte ein zirka 100 mm langer, am oberen Ende mit einem Metallplättchen verschlossener Stahlzylinder. Auf dem Metallplättchen ruhte die Koks schüttung. Durch eine Bohrung in der Mitte des Plättchens ragte das Dampfeinleitungsrohr zirka 20 mm in die Schüttung hinein. Dieses Rohr (3,2 mm Außen-, 1,6 mm Innendurchmesser, Werkstoffnummer 1.4571) war neben den Thermoelementenschutzrohren in den Verschlußstopfen eingelötet und verlief im Inneren des Stahlzylinders.

Produktgas und nicht umgesetztes Vergasungsmittel wurden

- 1 Dampfeinleitungs-
rohr
- 2 Thermoelement-
schutzrohre
- 3 Elektrische
Heizung
- 4 Produktentnahme-
leitung

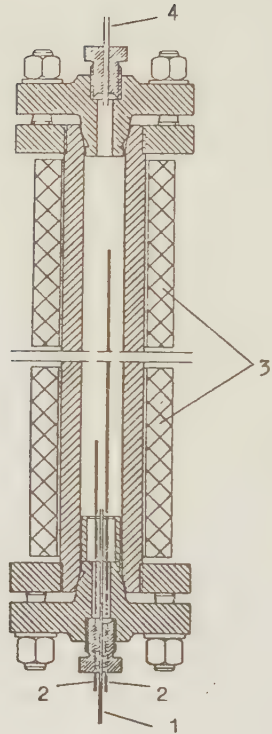


Abb. 13: Der diskontinuierliche Reaktor

Über ein Rohr (6 mm Außen-, 3 mm Innendurchmesser, Werkstoffnummer 1.4571) abgezogen, das in einen Verschlußstopfen des oberen Flanschdeckels eingelötet war. Dieses Rohr besaß eine Heizung, um Kondensation von Wasser und Teer zu verhindern. Alle Flansche, Heizvorrichtungen und Rohre waren mit Mineralwolle beziehungsweise Asbestbändern gegen Wärmeverluste isoliert.

Bei den weiteren Versuchsreihen wird das 1000 mm lange Reaktionsrohr bei sonst gleichen Abmessungen durch ein 2000 mm langes ersetzt. Die Beheizung TIC 18 erfolgt nun durch sechs Heizmanschetten (2,5 KW), die anstelle der Transformatoren durch vier PID - Zweipunktregler Pantatherm S von Siemens geregelt werden. Zu diesem Zweck wird für ein weiteres Thermoelement ein zusätzliches Schutzrohr in den Verschlußstopfen eingelötet. Die beiden unteren Heizmanschetten hängen einzeln an je einem Regler. Die darüber liegenden vier Manschetten sind zu je zwei Stück an einem Regler angeschlossen. Die Meßstellen der zum Regeln verwendeten Thermoelemente befinden sich dabei jeweils auf Höhe der unteren Heizmanschette.

6.4 Der kontinuierliche Reaktor (Abbildung 12, C)

6.4.1 Arbeitsprinzip

Während der Versuche im diskontinuierlich arbeitenden Reaktionsrohr nimmt die Schütthöhe des Kokes durch Abbrand ständig ab. Durch die stetige Abnahme der Schütthöhe und die damit verbundene Verarmung an Kohlenstoff und Anreicherung an Asche im verbleibenden Feststoff, verringert sich das Ausbringen an Gas und der Zersetzungsgrad des eingespeisten Wasserdampfes. Will man eine technische Kohlevergasungsanlage simulieren, so muß ständig frische Kohle unter Konstanthaltung der Festbetthöhe in den Reaktor eingespeist und Asche aus dem Reaktor abgezogen werden, bis ein stationärer Zustand

erreicht wird. Vorrichtungen zum Kohleeintrag und Ascheaus-
trag, die an den vorhandenen Reaktor angeschlossen wurden,
sind in Zusammenarbeit mit den Herren Forster und Kühnl der
Firma Siemens entwickelt und in den Werkstätten des Siemens -
Forschungszentrums gebaut worden.

Der Eintrag des klassierten Feststoffes in den Reaktor er-
folgt mittels einer Förderschnecke. Der Feststoff wird dabei
aus einem Vorratsbehälter entnommen, der unter Reaktordruck
steht. Dadurch wird das wesentlich schwierigere Fördern ge-
gen eine Druckdifferenz (im vorliegenden Fall gegen den Re-
aktordruck) vermieden. Der Kohlevorratsbehälter ist mit
12,5 l Rauminhalt so groß dimensioniert, daß Kohle oder Koks
für eine mehrtägige Versuchsdauer zur Verfügung stehen. Eben-
so wird die Asche nicht gegen Atmosphärendruck ausgetragen,
sondern in einen genügend großen Behälter unter Reaktor-
druck entleert.

6.4.2 Kohleeinspeisung und Schütthöhenmessung

Der Kohleeintrag in den Reaktor erwies sich als problema-
tisch, da erste Schneckenmodelle eine zuverlässige Förderung
des bei Erwärmung feucht und klebrig werdenden Gutes nicht
zuließen. Außerdem kam es am Schneckenausgang zu Brückenbil-
dungen im Reaktionsrohr. Letzteres Problem konnte durch Ein-
satz eines Reaktionsrohres mit einem auf 50 mm verdoppelten
Innendurchmesser (Länge 2000 mm, Werkstoff Inconel 600) ge-
löst werden. Der damit auf 70 mm vergrößerte Außendurchmes-
ser zwang zum Einbau neuer Heizmanschetten mit größerem
Durchmesser bei unveränderter Heizleistung.

Abbildung 14 zeigt die Kohleeintragsvorrichtung, mit der ei-
ne zuverlässige Förderung erzielt werden kann. Aus dem unter
Reaktordruck stehenden Kohlevorratsbehälter, der vor Ver-
suchsbeginn gefüllt wird, rutscht die Kohle auf die Förder-
schnecke. Brückenbildungen im Behälterauslauf werden durch

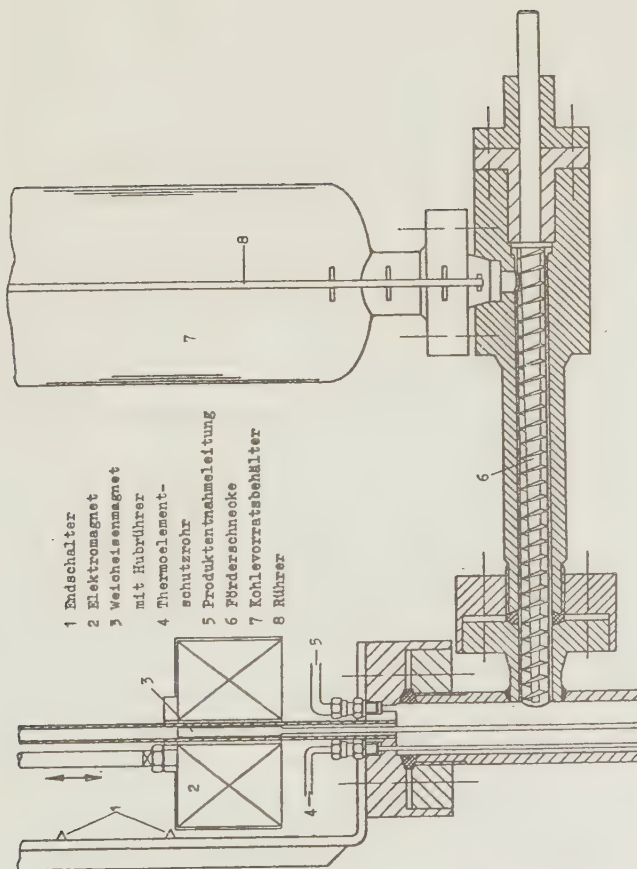


Abb. 14: Kohleeintragsvorrichtung und Schütthöhenmessung

eine mit Stiften versehene Welle verhindert, die vom oberen Behälterdeckel bis in den Auslauf reicht. Die Welle wird durch eine Packung im Deckel geführt und von einem 100 - dunkermotor mit Getriebe mit vier Umdrehungen pro Minute angetrieben. Die Schnecke wird über ein stufenlos verstellbares planetroll - Getriebe von einem Elektromotor mit 0,1 KW Leistung angetrieben. Die Förderleistung der Schnecke wird zunächst bei einer hohen Drehzahl (1,5 Umdrehungen pro Minute) durch Auswiegen der transportierten Feststoffmenge bestimmt. Während des Versuches bleibt die Drehzahl konstant. Kleinere Mengen werden durch ein regelmäßiges Abschalten des Elektromotors in kleinen Zeitintervallen gefördert. Die Stillstands- und Förderzeiten werden an zwei Zeitschaltuhren eingestellt. Die Schneckenwelle wird durch eine temperaturbeständige Park-C-Pak - Dichtung der Firma Parker abgedichtet. Das Förderenteil der Schnecke ist 450 mm lang, der äußere Durchmesser beträgt 25 mm, die Steigung 12 mm. Die Gangtiefe vergrößert sich zum Ausgang hin von 4,5 auf 9 mm. Dies wird erreicht durch eine Verjüngung des Kerndurchmessers von 16 auf 7 mm. Durch spitzes Anschleifen der Schubflanken wird ein Verkleben von Feststoffpartikeln zwischen Schubflanken und Futterrohr vermieden. Das zur Führung der Schnecke in den drucktragenden Behälter eingezogene Futterrohr ist mit 2 mm breiten und 0,5 mm tiefen Längsrillen versehen. Damit wird die notwendige Reibung zwischen Feststoff und Rohrwand erhöht. Das drucktragende Bauteil, in dem sich die Schnecke befindet, ist an einen Stutzen angeflanscht, der 100 mm unterhalb des oberen Reaktorendes in das Reaktionsrohr eingeschweißt ist. Die Schnecke kann bei Bedarf elektrisch beheizt werden (TIC 19 in Abbildung 12). Bei Wasserdampfvergasungsversuchen besteht die Gefahr einer Diffusion von Wasserdampf in den Kohlevorratsbehälter. Der Dampf kondensiert dort und führt zum Agglomerieren der Feststoffpartikel, was zu Störungen in der Förderung führt. Dies wird durch einen schwachen Stickstoffstrom (über Ventil 11 in Abbildung 12) durch Kohlevorratsbehälter und Schnecke verhindert.

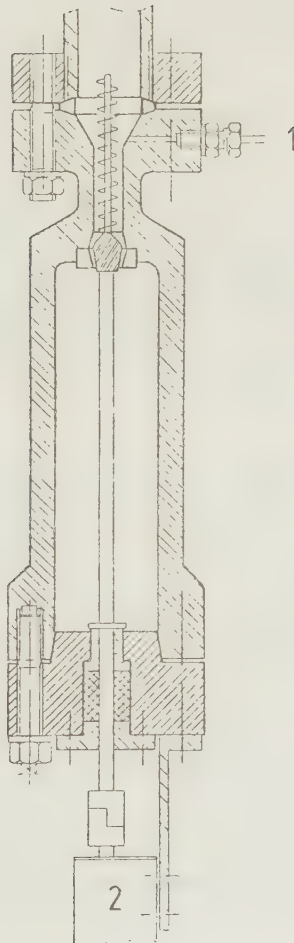
Anbackungen von Feingut im Reaktionsrohr nahe dem Schnecken-
ausgang können durch einen Hubrührer beseitigt werden. Dich-
tungsprobleme mit einer bewegten Welle im Bereich der im
oberen Reaktorteil herrschenden hohen Temperaturen werden
durch eine stopfbuchsenlose Konstruktion (Abbildung 14) ver-
mieden. Ein 700 mm langes, zum Reaktorinneren hin offenes
Inconelrohr (Außendurchmesser 17 mm, innen 15 mm) ist in den
oberen Flanschdeckel eingeschweißt und am oberen Ende mit
einer angeschweißten Metallplatte verschlossen. Die in die-
sem Rohr befindliche 800 mm lange Hubrührerwelle besitzt an
ihrem oberen Ende einen zirka 80 mm langen Weicheisenmagne-
ten, dessen Durchmesser etwas größer ist als der Wellendurch-
messer. Durch einen Absatz in der Rohrmündung wird das Her-
ausfallen des Rührers aus dem Hüllrohr verhindert. Das Rühr-
organ ist als an vier Speichen aufgehängter Ring ausgebildet,
der eng an der Reaktorinnenwand anliegt. Mit Hilfe einer
preßluftangetriebenen Hubvorrichtung (Westo DGS 40-500) wird
ein zylindrischer Elektromagnet von 90 mm Höhe und 155 mm
Durchmesser entlang dem Hüllrohr auf und ab bewegt (2 Umläufe
pro Minute). Das magnetisierte Feld im Inneren der Spule zieht
dabei den Permanentmagneten des Hubrührers mit. Die Feld-
stärke des Elektromagneten und damit der Kraftschluß zwi-
schen Hubrührer und Elektromagnet kann mit Hilfe eines Trans-
formators stufenlos variiert werden. Wird der Hubrührer
durch ein nicht beseitigbares Hindernis oder durch die Schütt-
schicht gestoppt, so überfährt der äußere Magnet den inneren.
Dies wird über einen Hall - Generator durch ein optisches
und akustisches Signal in der Wertkarte angezeigt. Die Lage
des Elektromagneten und damit auch die Eindringtiefe des
Hubrührers in den Reaktor wird mit Hilfe von zehn Endschal-
tern an der Halterung des Elektromagneten (Abstand je 60 mm)
und ihnen zugeordneten Lampchen in der Wertkarte angezeigt.
Mit dieser Vorrichtung kann während des Versuches die Schütt-
schichttiefe im Reaktor bestimmt werden. Zur Bestimmung der
Schüttungschichttiefe wird im Normalbetrieb der Elektromagnet
mit geringer Feldstärke gefahren. Treten hartbackige Ab-

ackungen im Rohr auf, die beseitigt werden müssen, so wird die Feldstärke erhöht.

Die Temperaturmessung geschieht durch vier Ni-Cr-Ni - Thermoelemente (Durchmesser 0,5 mm), die sich in einem durch den oberen Deckelflansch eingeführten Edelstahlschutzrohr (4 mm Außen-, 2 mm Innendurchmesser) befinden. Die Dichtung zwischen Rohr und Deckelflansch wird mit metallischen Linsendichtungen bewerkstelligt.

6.4.3 Die Entaschungs Vorrichtung

Abbildung 15 zeigt die an das untere Reaktorende angeflanschte Entaschungs Vorrichtung (Gesamthöhe 520 mm, Durchmesser 125 mm). Der drucktragende Behälterteil besteht aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4876) und besitzt eine Wandstärke von 17 mm. Die Dichtung zwischen Reaktor und Entaschungs Vorrichtung wird durch eine metallische Linse bewerkstelligt. Durch eine Ermetoverschraubung im Flansch des Entaschungsbehälters wird der Dampf in den Reaktor eingeführt. Unten wird der Behälter mit einem Flanschdeckel mit Einfachkonusdichtung verschlossen. Durch den Deckel und den Behälterhohlraum verläuft eine durch eine Park-O-Pak - Dichtung geführte Welle, an deren oberem Ende sich ein Mahlwerk und eine kleine Schnecke befinden. Die Welle wird durch einen am Flanschdeckel außen angebrachten ITT - dunkermotor mit stufenlos verstellbarer Drehzahl angetrieben. Durch Schnecke und Mahlwerk kann Asche aus dem Reaktor in den Entaschungsbehälter abgezogen werden.



1 Dampfzufuhr

2 Antriebsmotor

Abb.15: Die Entaschungs-
vorrichtung

6.5 Analyse des Produktgases

Das erzeugte Gas wird im Gemisch mit nicht umgesetzten Vergasungsmitteln über ein mit Heizbändern beheiztes Stahlrohr (Werkstoffnummer 1.4571, 6 mm Außen-, 3 mm Innendurchmesser) abgezogen. Mit Hilfe eines automatischen Druckhalteventils mit pneumatischem Stellantrieb vom Typ S1 133 der Firma Kämmer wird das Gemisch in einen Kühler auf Atmosphärendruck entspannt. Die Regelung erfolgt durch Telepneu Meßumformer M 694 - A06 - A3, PI - Regler M 75 201 - G 1112 und Leitgerät M 75 002 - D 1010 der Firma Siemens. Das kondensierte Wasser wird anschließend in einem Glasbehälter 4 (Abbildung 12) abgeschieden. Die pro Zeit abgeschiedene Wassermenge wird in einem mit Volumenskala versehenem Glasbehälter FI 21 (Abbildung 12) bestimmt. Die Menge des pro Zeit entweichenden trockenen Gases wird mit einem Experimentiergaszähler FI 22 vom Typ Elster, Gattung 111, Größe 0 bestimmt.

Die Analyse des Produktgases, das die Komponenten Wasserstoff, Methan, Ethan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthalten kann, erfolgt in einem Gaschromatographen vom Typ Perkin - Elmer 3920 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (QR 23 in Abbildung 12). Das Gerät wird mit Helium als Trägergas betrieben. Die 1200 mm lange Trennsäule aus Edelstahl ist mit Molekularsieb 5 A gefüllt. Mit Hilfe eines automatischen Temperaturprogrammes wird die Ofentemperatur nach einer vierminütigen isothermen Anfangsperiode von 60 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 32 °C/min auf 195 °C gebracht. Diese Endtemperatur wird vier Minuten aufrechterhalten. Danach kühlt der Säulenofen etwa fünf Minuten aus und steht dann für eine neue Analyse bereit. So kann zirka jede Viertelstunde eine Analyse durchgeführt werden. Die Gasproben werden mit einer geeichten 1 ml - Spritze aus dem Produktgasstrom entnommen und in den Gaschromatographen eingespritzt.

Die mit einem Schreiber registrierten Peaks der einzelnen Komponenten erscheinen etwa nach folgenden Retentionszeiten:

Wasserstoff	5 s
Methan	46 s
Kohlenmonoxid	111 s
Äthan	370 s
Kohlendioxid	560 s

Die Meßwerte werden durch einen Integrator vom Typ Infotronics CRS - 204 der Firma Dialog ausgewertet und ausgedruckt.

7. Kohlevergasung mit Wasserdampf bei niedrigen Drücken unter Verwendung von dampfgelösten Katalysatoren

7.1 Versuchsauswertung

Bei der Umsetzung von Kohle mit Wasserdampf, Wasserstoff oder Gemischen der beiden Vergasungsmittel erhält man als Produkt ein Gasgemisch aus Wasserstoff, Wasserdampf, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und gegebenenfalls Ethan. Höhere Kohlenwasserstoffe sind mit den vorhandenen Analysegeräten nicht nachweisbar. Aus den Mengen der einzelnen Komponenten können die Reaktionsgeschwindigkeit und - bei Einsatz von Wasserdampf als Vergasungsmittel - der Wasserdampfersetzungsgrad ermittelt werden. Durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von Versuchen mit und ohne Katalysatoren kann die katalytische Aktivität einzelner Substanzen ermittelt werden.

Aus der Gesamtmenge des produzierten Gases und dem Gehalt an Kohlenstoff in den einzelnen Gasbestandteilen, wird die im Reaktor pro Zeit umgesetzte Menge an Kohlenstoff errechnet. Aus diesem Wert wird die Reaktionsgeschwindigkeit r bestimmt. Diese Reaktionsgeschwindigkeit ist folgendermaßen definiert:

$$r = \frac{\text{vergaste Kohlenstoffmenge} \cdot 100}{\text{Vergasungsdauer} \cdot \text{vorhandene Kohlenstoffgesamtmenge}} \left[\frac{\% \text{ C}}{\text{min}} \right] \quad (V)$$

Bei kurzen Vergasungsversuchen wird dabei nur ein Wert von r für den ganzen Versuch bestimmt. In diesem Fall ist die Vergasungsdauer mit der Gesamtversuchszeit identisch. Die vorhandene Kohlenstoffgesamtmenge ist gleich der eingewoge-

nen Menge an Kohlenstoff. Bei länger dauernden Versuchen (größer 1 h) wird die Reaktionsgeschwindigkeit für Intervalle von je 25 Minuten Dauer bestimmt. Die vorhandene Kohlenstoffgesamtmenge ist definiert als die zu Beginn des Intervalles vorhandene Menge. Diese ist im ersten Intervall identisch mit der eingewogenen Menge an Kohlenstoff. Im zweiten Intervall ergibt sie sich durch Subtraktion der im ersten Intervall vergasteten Menge von der Ausgangsmenge und so fort. Durch Wägung der nach Versuchsende im Reaktor noch vorhandenen Kohlenmenge wird eine Kontrolle der Rechnung vorgenommen. Die durch Wägung und durch Rechnung bestimmten Kohlenmengen stimmen mit einer Abweichung von höchstens 3 % gut überein.

Der Wasserdampfzersetzungsgrad wird unter der vereinfachten Annahme ermittelt, daß der gesamte Wasserstoffgehalt der Produktgase aus dem eingespeisten Wasser stammt. Aus Menge und Zusammensetzung des Abgases wird die im Gas befindliche Molzahl an Wasserstoff errechnet. Dies entspricht einer gleichen Molzahl an umgesetztem Wasser, da die in den Reaktor pro Zeit eingespeiste Gesamtmenge an Wasser bekannt ist. kann der prozentuale Anteil des umgesetzten Wassers erhalten werden.

Zur Kontrolle wird analog der Wasserstoffzersetzungsgrad aus dem Sauerstoffgehalt der Produktgase errechnet. Die auf beiden Wegen bestimmten Zersetzungsgrade stimmen bei der Wasserdampfvergasung von Hochtemperaturkoks gut überein. Bei der Vergasung von Tieftemperaturkoks oder Kohle weichen sie voneinander ab, da im Produktgas Entgasungssauerstoff vorhanden ist.

7.2 Die Entwicklung des Verfahrens

7.2.1 Fragestellung und erster Versuchsaufbau

Nachdem von Woyke /3/ grundsätzlich gezeigt wurde, daß mit dampfgelösten Katalysatoren eine gute Beschleunigung der Wasserdampfvergasung von Braun- und Steinkohlenkoksen erreicht werden kann, stellten sich in Hinsicht auf eine eventuelle Anwendung dampfgelöster Katalysatoren folgende Fragen:

1. Gelingt eine ausreichende Beschleunigung der Vergasungsreaktion auch mit geringeren Salzkonzentrationen im Dampf wie sie von Woyke verwendet wurden?
2. Kann der hohe Druck im Vergasungsreaktor unter Aufrechterhaltung der katalytischen Beschleunigung auf ein technisch und wirtschaftlich realisierbares Maß reduziert werden?

Beide Fragen wurden zunächst mit den diskontinuierlich arbeitenden Reaktionsrohren experimentell untersucht. Bei diesen Vorversuchen wurden die Katalysatorlösungen in ein Kapillarrohr (3,2 mm Außen-, 1,6 mm Innendurchmesser, Werkstoffnummer 1.4571), das mit vier Heizschnüren auf einer Länge von 3000 mm umwickelt war, eingepumpt. Die Heizleistung der Schnüre betrug maximal 2,4 KW. über einen Netzspannungsregler konnte die Heizleistung stufenlos geregelt werden. Die erreichten Temperaturen wurden über ein am Ende der Aufheizstrecke eingebautes Ni-Cr-Ni - Thermoelement kontrolliert. Da die Aufheizleitung direkt ohne Zwischenschaltung eines Ventils unten an den Reaktor angeschlossen war, herrschte in der Leitung immer derselbe Druck wie im Reaktor.

7.2.2 Versuchsdurchführung

Als Einsatzgut für erste Wasserdampfvergasungsversuche wurde ein selbst hergestellter Braunkohlenskoks verwendet. Dazu wurden Braunkohlebriketts (10,3 Gewichtsprozent Wasser, 5,4 Gewichtsprozent Asche) aus dem Rheinischen Braunkohlenrevier gemahlen und eine Fraktion der Korngröße 1 - 4 mm abgesiebt. Diese Fraktion wurde in einem Stahlbehälter mit 2 l Rauminhalt unter Luftabschluß mit einer elektrischen Heizmanschette auf 700 °C erhitzt. Die Temperatur wurde mit einem Ni-Cr-Ni - Thermoelement kontrolliert. Das Entgasungsgas entwich über ein Rohr, das durch den Deckel des Behälters geführt wurde. Die Garzeit des Koks einschließlich Aufheizperiode betrug zirka drei Stunden. Von diesem Koks wurde dann jeweils vor Versuchsbeginn eine abgewogene Menge in das 1000 mm lange Reaktionsrohr eingefüllt. Nach dem Verschließen des Reaktors mit dem oberen Flanschdeckel und dem Verschrauben der Produktgasentnahmeleitung wurden Aufheizstrecke und Reaktor auf die gewünschten Temperaturen vorgeheizt. Anschließend wurden Wasser oder Katalysatorlösung mit einer Geschwindigkeit von 360 g/h in die Aufheizstrecke eingepumpt. Nachdem im Reaktor der Reaktionsdruck erreicht war, wurde über das Feinregulierventil der Abgasleitung soviel Produkt abgezogen, daß der Druck im Reaktor konstant blieb. Das nicht umgesetzte Wasser wurde kondensiert und die pro Zeit anfallende Menge registriert. Gleichzeitig wurde die pro Zeit abgezogene Menge des trockenen Gases und seine Zusammensetzung bestimmt.

7.2.3 Ergebnisse der Versuche zur Absenkung der Katalysatorkonzentration

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse einer ersten Versuchsreihe. Die Versuche wurden bei 140 bar Druck für drei verschiedene Temperaturen (700 °C, 750 °C, 800 °C) gefahren. Die eingesetzte Kohlenstoffmenge betrug 56 g, die Schütthöhe 310 mm. Bei jedem Temperaturniveau wurden zunächst Reaktionsgeschwin-

digkeit, Wasserdampferetzungsgrad und Gaszusammensetzung in einem Blindversuch mit reinem Wasser bestimmt. Anschließend wurden unter sonst gleichen Bedingungen Lösungen von 0,02 m Kaliumhydroxid beziehungsweise 0,02 m Kaliummetaborat über die Aufheizstrecke in den Reaktor eingespeist. Die Katalysatorkonzentrationen betrugen ein Zehntel der von Woyke benutzten Lösungen. Da die Vermutung bestand, daß das in Wasserdampf gelöste Kaliumhydroxid durch Reaktion mit Aschebestandteilen teilweise deaktiviert wird, wurden in einem Versuch dem Koks 2 Gewichtsprozent gemahlener Kalkstein zugesetzt.

Die in Tabelle 3 angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten und Wasserdampferetzungsgrade sind integrale Mittelwerte der gesamten Versuchsdauer. Das gleiche gilt für die Gaszusammensetzungen. Diese ändern sich während des Prozesses. Der Wasserstoffanteil nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffabbbrand zu, während Methan- und Äthangehalt abnehmen. Gegen Versuchsende ist Äthan nicht mehr nachweisbar.

Obwohl diese ersten Vorversuche noch keine sehr sicheren quantitativen Aussagen zulassen, kann die erste der eingangs gestellten Fragen zuverlässig beantwortet werden:

- Es ist möglich, bei hohen Drücken mit einem Zehntel der von Woyke verwendeten Katalysatorkonzentrationen noch gute katalytische Beschleunigungen der Wasserdampfvergasung von Koks zu erreichen.

Es wurden Beschleunigungen bis zum Faktor $r/r_0 = 1,7$ gemessen. (r_0 = Reaktionsgeschwindigkeit des Blindversuches mit Wasser, r = Reaktionsgeschwindigkeit des Versuches mit Einsatz von Katalysatoren). Kaliumhydroxid und Kaliummetaborat zeigen etwa die gleich katalytische Aktivität. Zusatz von Calciumcarbonat führt zu einer merklichen Erhöhung von Umsatzgeschwindigkeiten und Methangehalt des Produktgases.

Temperatur °C	Vergasungsmittel	CaCO ₃ - Zusatz Gew.-%	Reaktions- geschw. % C r min	Wasserdampf- zersetzungs- grad %	Gaszusammensetzung Vol.-%			
					H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CO
700	H ₂ O 0,02m KOH	-	0,5	9	44	14	2	4
700		-	0,8	15	44	12	1	6
750	H ₂ O 0,02m KOH 0,02m KOH 0,02m KBO ₂	-	0,7	12	45	13	2	5
750		-	1,0	17	45	11	0,5	5,5
750		2	1,2	22	42	15	3	6
750		-	1,1	20	45	14,5	1,5	6
800	H ₂ O 0,02m KOH 0,02m KBO ₂	-	1,18	22	46	13	0	8
800		-	1,3	25	45	15	1	7
800		-	1,33	25	43	18	0	7

Tabelle 3: Wasserdampfvergasung von Braunkohlkoks bei 140 bar, eingesetzte Kohlenstoff-
menge 56 g, Schütthöhe 310 mm, Wasserdampfgeschwindigkeit 360 g/h, mittlere
Verweilzeit zirka 30 s, Versuchsdauer zirka 1 h

7.2.4 Ergebnisse von Versuchen zur Druckabsenkung im Reaktor

Zur Prüfung der Frage, ob bei einer Druckverminderung im Reaktor noch ein nennenswerter katalytischer Effekt zu erzielen ist, wurden die oben dargestellten Versuche unter sonst gleichen Bedingungen bei 60 bar Druck durchgeführt. Bei diesen Versuchen konnte keinerlei katalytische Aktivität der eingesetzten 0,02 m KOH und 0,02 m KBO_2 - Lösungen festgestellt werden. Die Ergebnisse der Blindversuche mit reinem Wasserdampf sind praktisch identisch mit Versuchsergebnissen bei Einsatz der Katalysatorlösungen (Tabelle 4). Offensichtlich besitzen KOH und KBO_2 unter den genannten Bedingungen keine ausreichende Löslichkeit in der Dampfphase.

Temperatur °C	Vergasungsmittel	CaCO ₃ - Zusatz Gew.-%	Reaktions- geschw. % C r min	Wasserdampf- zersetzungs- grad %	Gaszusammensetzung Vol.-%			
					H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CO CO ₂
700	H ₂ O 0,02m KOH	-	0,43	8	45	13	1	4 37
700		-	0,40	7	45	12	1	4 37
750	H ₂ O 0,02m KOH 0,02m KOH 0,02m KOH 0,02m KOH	-	0,54	13	45	13	0	6 36
750		-	0,60	14	46	13	0	5 35
750		2	0,69	14	44	13	0	5 37
750		-	0,53	12	45	12	0	5 37
800	H ₂ O 0,02m KOH	-	0,80	20	47	12	0	8 33
800		-	0,82	21	48	11	0	7 34

Tabelle 4: Wasserdampfvergasung von Braunkohlenskoks bei 60 bar, eingesetzte Kohlenstoffmenge 56 g, Schütthöhe 310 mm, Wasserdampfgeschwindigkeit 360 g/h, mittlere Verweilzeit zirka 30 s, Versuchsdauer zirka 1 h

In weiteren Experimenten wurde versucht, Verbindungen zu finden, die schon bei niedrigen Drücken in der Dampfphase in einem Maße löslich sind, das den Transport einer genügenden Katalysatormenge in den Reaktor zuläßt. Da keine Literaturangaben über die Dampf Löslichkeit der in Frage kommenden Verbindungen zur Verfügung standen, wurden sie in Wasserdampfvergasungsversuchen der oben beschriebenen Art getestet. Gelänge ein ausreichender Transport katalytisch aktiven Materials über die Dampfphase, so würde das in einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlevergasung sichtbar werden. Tabelle 5 zeigt die Substanzen, die in Versuchen bei 60 bar Druck, unter den gleichen Bedingungen wie in Tabelle 4 angegeben, untersucht wurden. Sowohl Lösungen von Reinstoffen als auch von Salzgemischen wurden eingesetzt. Keines der aufgeführten Systeme zeigte jedoch unter den genannten Bedingungen eine katalytische Aktivität.

Diese Versuchsreihe wurde schließlich als wenig erfolgversprechend abgebrochen. Da es offensichtlich nicht möglich war, unter den genannten Bedingungen genügend katalytisch aktives Material direkt in der Dampfphase aufzulösen, wurde versucht, dies über einen Umweg zu erreichen. Da übersättigte Zustände in Salzlösungen bekannt sind, ergibt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, durch Entspannung von Salzlösungen in überkritischem Wasserdampf übersättigte, metastabile Lösungen der Salze in Wasserdampf zu erzeugen. Falls solche übersättigten Zustände genügend stabil wären, könnte auf diese Weise bei niedrigen Drücken Katalysator mit dem Dampf in den Reaktor eingeführt werden. Es muß die Frage geklärt werden, ob die Stabilität des Übersättigungszustandes, die durch die Keimbildungsenergie im wesentlichen gegeben ist, ausreicht. Die früher beschriebenen Versuche zur Entspannung von überkritischen Salzlösungen auf Atmosphärendruck mit Hilfe eines Hochdruckdampferzeugers und eines Entspannungsventils zeigten, daß die Beständigkeit der metastabilen Dampf Lösungen überraschend hoch ist. In weiteren

Tabelle 5: Liste der bei 60 bar und 750 °C zur Wasserdampf-
vergasung von Braunkohlenkoks eingesetzten Kata-
lysatorklösungen

0,02 m KOH

0,02 m KOH - 0,02 m CaCl_2

0,02 m KOH - 0,004 m V_2O_5

0,02 m $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

0,02 m K_2CO_3

0,02 m KCl

0,01 m KCl - 0,01 m CaCl_2

0,02 m NaCl

0,02 m CaCl_2

0,2 m NH_3

0,4 m NH_3 - 0,02 m ZnCl_2

0,45 m NH_3 - 0,0043 m WO_3 - 0,0004 m KBO_2

0,1 m ZnCl_2

0,04 m $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

0,02 m ZnO - 0,02 m KBO_2

0,02 m FeCl_3

0,02 m MnCl_2

0,04 m CrO_3 - 0,004 m H_3BO_3

0,1 m H_3PO_4

Versuchen wurde deshalb diese Dampferzeugereinheit an den diskontinuierlichen Reaktor angeschlossen und geprüft, ob auf diesem Wege erzeugte Lösungen von Katalysatoren im Wasserdampf zu einer Beschleunigung der Wasserdampfvergasungsreaktion geeignet sind.

7.3 Diskontinuierliche Wasserdampfvergasung von Steinkohlenkoks unter Verwendung eines Hochdruckdampferzeugers zur Herstellung überkritischer Salz - Dampf - Lösungen

7.3.1 Versuchsdurchführung

Der beschriebene 2000 mm lange diskontinuierlich arbeitende Reaktor wird mit 360 g Westerholt - Koks gefüllt (Korngröße 1 - 4 mm), der mit 5 Gewichtsprozent Calciumcarbonat versetzt ist. Diese Koksmenge entspricht einer Schütthöhe von 1300 mm. Bei dem Koks handelt es sich um einen von der Bergbauforschung in Essen gelieferten Wirbelschichtkoks, der bei tiefen Schmelztemperaturen (700 °C) hergestellt wird. Der Kohlenstoffgehalt des Kokes beträgt 87,5 Gewichtsprozent, der Wassergehalt 3,7 Gewichtsprozent, der Aschegehalt 8,8 Gewichtsprozent. Eine quantitative Analyse der Asche ist im Anhang, S. 111 aufgeführt.

Ein guter Kontakt zwischen Koks und Calciumcarbonat wird dadurch erzeugt, daß vor Beschickung des Reaktors Calciumcarbonat als Aufschlammung in wenig Wasser auf dem Koks verteilt und anschließend getrocknet wird. Der Reaktor wird zunächst auf 800 °C vorgeheizt, dann wird 800 °C heißer Wasserdampf in einer Menge von 720 g/h in den Reaktor eingespeist. Nach Erreichen des Reaktionsdruckes von 40 bar wird soviel Produkt aus dem Reaktor abgezogen, daß der Druck konstant bleibt. Der Wasserdampf wird in den beschriebenen Dampferzeugern hergestellt. Im ersten Dampferzeuger wird das eingepumpte Wasser bei 500 bar Druck auf 505 °C erhitzt. Über das Entspannungsventil wird dieser Dampf isenthalp auf

40 bar entspannt und vor Eintritt in den Reaktor auf 800 °C nacherhitzt. Nach 1,5 h Versuchsdauer mit reinem Wasserdampf wird den Dampferzeugern eine wässrige Katalysatorlösung zugeführt. Zur Abschätzung der katalytischen Aktivität, sowohl des Calciumcarbonatzusatzes zum Koks allein, als auch in Kombination mit den dampfgelösten Katalysatoren, wird ein analoger Blindversuch mit reinem Wasserdampf und Koks ohne Kalkzusatz durchgeführt.

7.3.2 Versuchsergebnisse

Abbildung 16 zeigt die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten des Blindversuches und des Versuches mit einer Lösung von 0,04 m KCl/0,004 m KBO_2 als Katalysator, in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden unter Zugrundelegung des Kohlenstoffgehaltes von 87,5 % im verwendeten Koks bestimmt. Der Versuch wurde bis zu einem Abbrand von 71 % des eingesetzten Koks durchgeföhrt. Dies entspricht einer Schütthöhe von 500 mm. Der Blindversuch mit reinem Wasserdampf ohne Calciumcarbonatzusatz im Koks erbringt eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit von etwa $0,3 \frac{\% \text{ C}}{\text{min}}$. Zumischen von 5 % Calciumcarbonat zum Koks ergibt bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine Geschwindigkeit von rund $0,4 \frac{\% \text{ C}}{\text{min}}$, die sich durch Zugabe von kaliumchloridhaltigem Wasserdampf auf zirka $0,7 \frac{\% \text{ C}}{\text{min}}$ erhöht. Durch den beschriebenen Einsatz von Katalysatoren und Calciumcarbonat ist die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt worden. Man erkennt in Abbildung 16, daß die beschleunigende Wirkung des kaliumchloridhaltigen Wasserdampfes erst nach zirka 40 min Einspeisungszeit eintritt. In dieser Zeit werden 1,6 g Kaliumchlorid in den Reaktor gebracht. Dies entspricht etwa 0,6 Gewichtsprozent des zu diesem Zeitpunkt noch vorhandenen Koks. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen liegt in der bei Exxon /101/ beobachteten Anlagerung von Na-

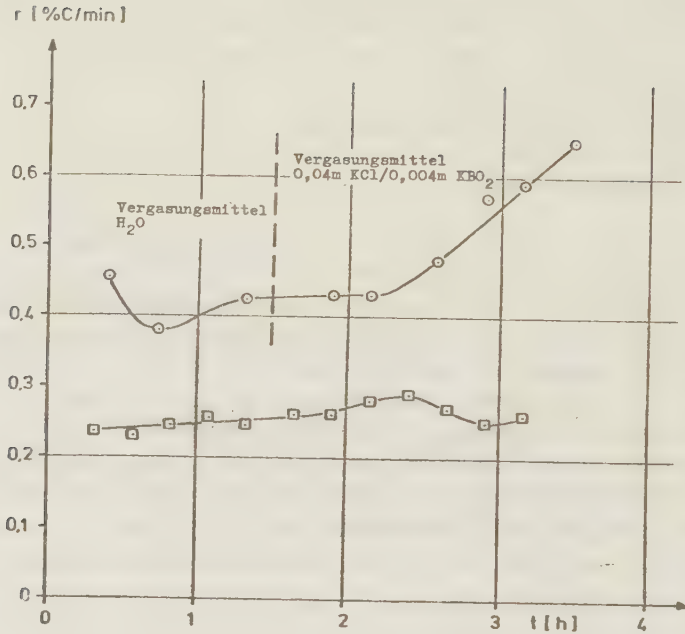


Abb. 16: Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Versuchsdauer

- Koks ohne Zusatzstoff, Vergasungsmittel H₂O
- Koks mit 5 Gew.-% CaCO₃, Vergasungsmittel H₂O, ab 1 h 30 min Versuchsdauer Vergasungsmittel 0,04 m KCl/0,004 m KBO₂

lium an den Aschebestandteil Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), der dadurch in Kaliophililit (KAlSi_3O_8) übergeht. Das so gebundene Kalium ist katalytisch nicht aktiv. Erst nach weitgehender Absättigung des Kaolinites steht genügend Kalium zu katalytischen Beschleunigung der Wasserdampfvergasung zur Verfügung.

Der Wasserdampfersetzungsgrad nimmt während des Versuches von anfänglich 29 % nach 2 h Versuchsdauer auf Werte zwischen 18 und 19 % ab. Die Abnahme wird durch die im Laufe des Versuches sich verringernde Wasserdampfverweilzeit in der Koksschüttung aufgrund des zunehmenden Abbrandes hervorgerufen. Für den Quotienten aus gemessenem Wasserdampfersetzungsgrad und der zum Zeitpunkt der Messung vorliegenden Wasserdampfverweilzeit ergibt sich in Abhängigkeit von der Versuchsdauer der in Abbildung 17 dargestellte Verlauf. Mit Einspeisung von katalysatorhaltigem Wasserdampf steigt der auf die Verweilzeit bezogene Wasserdampfersetzungsgrad analog zur erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit an.

Die Abbildungen 18 und 19 zeigen die Änderung der Produktgaszusammensetzung als Funktion der Versuchsdauer. Der Methan-gehalt verringert sich im Produktgas von 11 auf 6 %, der Kohlenmonoxidgehalt nimmt von 5 auf zirke 7 % und der Wasserstoffgehalt von 53 auf 57 % zu. Die Änderung des Produktspektrums liegt zum einen in der Verringerung der Schütthöhe und damit der Abnahme der Wasserdampfverweilzeit während des Versuches begründet. Zum anderen findet eine Zunahme des Aschegehaltes im Laufe des Versuches statt. Wie groß der jeweilige Einfluss der beiden Einzelvorgänge auf den Versuchsablauf ist, lässt sich mit der vorhandenen Anlage nicht ermitteln. Dies war ein weiterer Grund für die Entwicklung einer kontinuierlich arbeitenden Vergasungsanlage, in der während des Versuches die Schütthöhe konstant gehalten wird. Damit wird der nicht bekannte Einfluss einer sich ändernden Schütthöhe auf den Vergasungsablauf eliminiert. (Quantitative Messungen zum Einfluss von Temperatur, Druck, Schütthöhe, Wasserdampfverweilzeit und Katalysatorkonzentration bei ei-

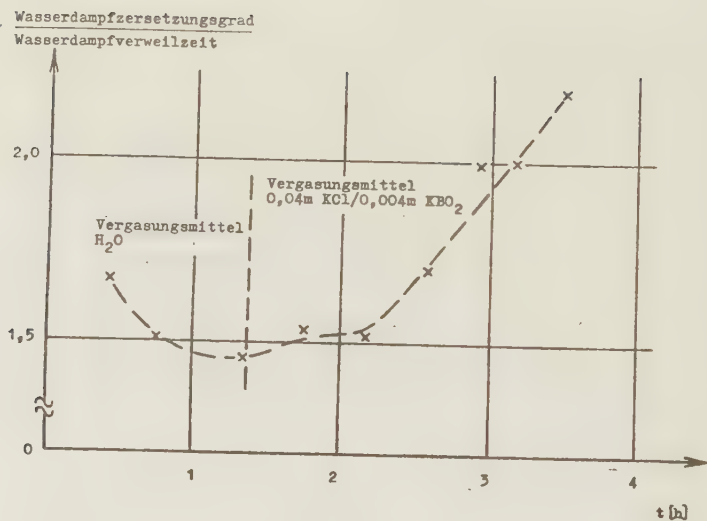


Abb. 17: Der auf die Verweilzeit des Wasserdampfes in der Koksschüttung bezogene Wasserdampfersetzungsgang als Funktion der Versuchsdauer

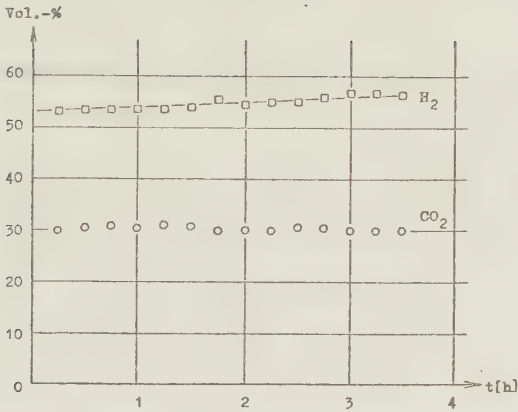


Abb. 18

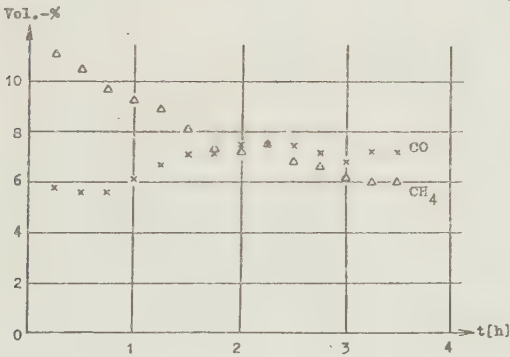


Abb. 19

Abb. 18/19: Die Änderung der Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

ner diskontinuierlich betriebenen, katalytischen Wasserdampfvergasung von Koks wurden von Wenger /102/ durchgeführt.)

7.4 Kontinuierliche Wasserdampfvergasung von Steinkohlenkoks

7.4.1 Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn wird mit Hilfe der Förderschnecke Westerholt - Koks (Korngröße 1 - 4 mm, Analyse siehe Abschnitt 7.3.1) aus dem Kohlevorratsbehälter in das Reaktionsrohr eingespeist, bis ein Füllstand von 1450 mm Schütthöhe erreicht ist. Dies entspricht einer Koksmenge von rund 1800 g. Reaktor und Dampferzeuger werden nun auf die gewünschten Temperaturen aufgeheizt. Während des Aufheizens wird der Reaktor mit Stickstoff gefüllt, bis der Reaktionsdruck von 40 bar erreicht ist. Ein schwacher Stickstoffstrom durch Kohlevorratsbehälter und Förderschnecke wird während des ganzen Versuches aufrechterhalten, um ein Eindringen von Wasserdampf zu verhindern. Sind die gewünschten Temperaturen und Drücke erreicht, wird Wasser beziehungsweise katalysatorhaltige Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1400 g/h in den ersten Dampferzeuger eingepumpt. Der 620 °C heiße Dampf wird im sich anschließenden Entspannungsventil von 500 bar auf 40 bar entspannt und dann im zweiten Dampferzeuger auf Reaktortemperatur gebracht. Über das in Abschnitt 6.5 beschriebene automatische Druckhalteventil wird unter Aufrechterhaltung des Reaktordruckes ständig Produktgas, nicht umgesetzter Wasserdampf und Spülstickstoff abgezogen. Durch Einspeisen von Koks über die Förderschnecke wird während des Versuches die Schütthöhe im Reaktor konstant gehalten, was durch Messungen mit der weiter oben beschriebenen Vorrichtung laufend kontrolliert wird. Soweit notwendig, wird durch die Entaschungsvorrichtung Asche aus dem Reaktor abgezogen. In drei Vorversuchen wurde die Anlage eingefahren. Eine Zusammenstellung der Bedingungen, unter denen die Versuche durchgeführt wurden, zeigt Tabelle 6.

Labelle 6: Versuchsbedingungen der kontinuierlichen Wasserdampfvergasungsversuche von Steinkohlenkoks unter 40 bar Reaktionsdruck

Dampfgeschwindigkeit 1400 g/h, Wasserdampfverweilzeit 50 s

Versuch Nr.	Reaktionstemperatur ° C	Vergasungsmittel	Kokszusatz
K 4	800	H ₂ O	-
K 5	800	0,027 m KCl	2 % Dolomit
K 7	700 - 800	0,027 m KCl	2 % Dolomit
K 8	700	0,01 m K ₂ CO ₃ 0,005m H ₂ MoO ₄ ·H ₂ O	-

K 4 und K 5 sind Versuche, die bei konstanter Temperatur sechseinhalb Stunden gefahren wurden. Im Versuch K 7 wurde untersucht, ob eine größere katalytische Beschleunigung dadurch zu erhalten ist, daß während des Versuches die Reaktionstemperatur von eingangs 700 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 °C/min auf 800 °C erhöht wird. Zu Beginn des Versuches wird eine Stunde mit reinem Wasserdampf als Vergasungsmittel gearbeitet, dann wird drei Stunden lang katalysatorhaltiger Dampf eingesetzt, der aus einer 0,027 m Kaliumchloridlösung hergestellt wird. Innerhalb von 50 Minuten wird dann die Temperatur von 700 °C auf 800 °C erhöht und bei dieser Temperatur noch fünf Stunden weitergefahren. Im Versuch K 8 dient zunächst eineinhalb Stunden lang reiner Wasserdampf als Vergasungsmittel, weitere achteinhalb Stunden ein Dampf, der aus einer Lösung von 0,01 m Kaliumcarbonat und

0,005 m Molybdänsäure hergestellt wurde. Dabei wurde geprüft, ob das zugesetzte Molybdän als Hydrierkatalysator wirkt. Damit wäre es möglich, den zunächst bei der Wasserdampfvergasung gebildeten Wasserstoff wenigstens teilweise durch Hydrierung zu entfernen, um damit die Hemmung der weiteren Wasserdampfvergasung durch Wasserstoff zu mindern.

7.4.2 Versuchsergebnisse

Abbildung 20 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Versuche, wobei auch die länger laufenden Versuche nur bis zu der kürzeren Versuchsdauer von 375 min von K 4 und K 5 eingetragen sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit bezieht sich auf den reinen Kohlenstoffgehalt des Kokes unter Berücksichtigung von Kokseintrag und Ascheabzug während der Versuche. Die in Abbildung 20 eingezeichneten Geraden wurden durch lineare Regression bestimmt. Man erkennt, daß der Einsatz von $K_2CO_3/H_2MoO_4 \cdot H_2O$ - Dampflösungen (K 8) bei 700 °C keine katalytische Beschleunigung gegenüber dem Blindversuch (K 7 bis $t = 225$ min) erbringt. Eine Temperaturänderung im Versuch K 7 von 700 °C auf 800 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 °C/min während des Versuches hat ebenfalls keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktivität des Kokes. Mit einer Reaktionsgeschwindigkeits-erhöhung um den Faktor 1,2 ist auch die Beschleunigung, die mit Dolomitzusatz und kaliumchloridhaltigem Dampf bei 800 °C erzielt wird (K 5), im Vergleich zu dem diskontinuierlichen Versuch mit dem gleichen System niedrig.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den diskontinuierlichen Versuchen und zu den Ergebnissen von diskontinuierlichen Versuchen von Wenger /102/. Zur Ermittlung der Gründe für den geringen katalytischen Effekt wurde die Koks-schüttung des Versuches K 8 nach Versuchsende in fünf gleiche Portionen von zirka 280 g Gewicht aufgeteilt. Jede Probe entspricht jeweils einem Abschnitt von etwa 280 mm der

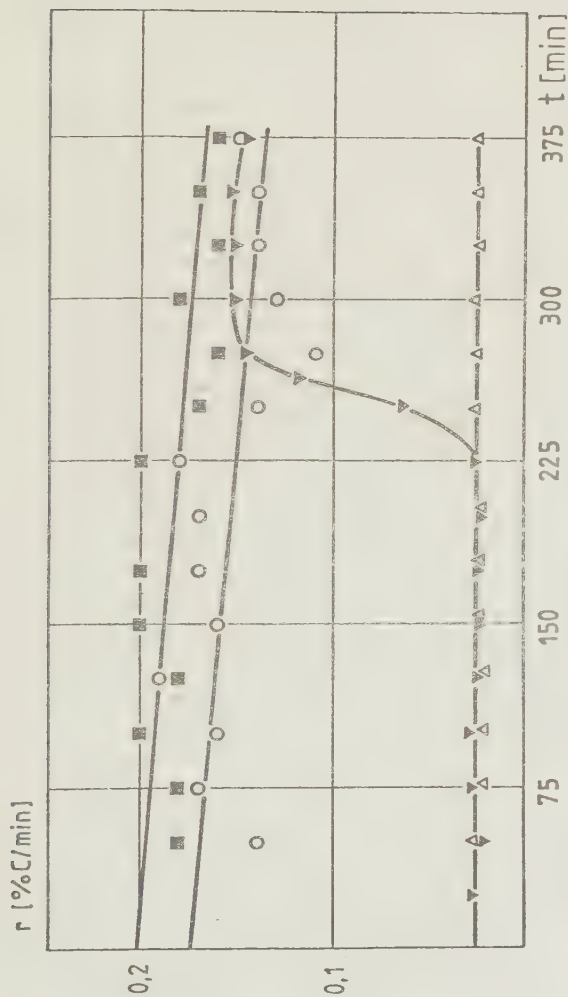


Abb. 20: Zeitlicher Verlauf der Vergasungsgeschwindigkeiten der Versuche:

K 4 (O) Blindversuch 800 °C

K 5 (■) 2 % Dolomit, 0,027 m KCl, 800 °C

K 7 (▼) 2 % Dolomit, 0,027 m KCl, 700 °C - 800 °C

K 8 (Δ) 0,01 m K₂CO₃, 700 °C

Schüttung. Von jeder Probe, sowie einer Blindprobe, wurde der Gehalt an Kalium und Molybdän bestimmt. Lediglich im untersten Abschnitt der Schüttung wurden gegenüber der Blindprobe erhöhte Kalium- und Molybdängehalte gemessen. Analysen des nicht umgesetzten Kondensats des Versuches K 8 ergaben keine Unterschiede im Kalium- und Molybdängehalt zwischen dem anfänglichen Einsatz von reinem Wasser als Vergasungsmittel und dem anschließenden Einsatz von K_2CO_3/H_2MoO_4 - haltigen Lösungen. Daraus kann geschlossen werden, daß in den überwiegenden Teil der Koksschüttung kein Katalysator eingebracht wurde. Der geringe katalytische Effekt ist vermutlich so zu erklären, daß die in der untersten Koks-schicht von relativ geringer Höhe durch Katalyse zusätzlich erzeugte Menge an Wasserstoff in den höheren Zonen der Schüttung eine verstärkte Hemmung der Wasserdampfvergasung bewirkt. Die Folgen der ungleichen Verteilung des Katalysators in der Schüttung machen sich bei den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen wegen der geringeren Schütthöhe (etwa $1/3$ bis $1/4$) nicht so stark bemerkbar. Ein prozentual wesentlich größerer Anteil der Schüttung als beim kontinuierlichen Versuch ist mit Katalysator beaufschlagt. Gleichwohl hat auch hier die Eindringtiefe des Katalysators in die Schüttung einen erheblichen Einfluß auf die Versuchsergebnisse, wie Untersuchungen von Wenger gezeigt haben. In dieser Hinsicht ist eine Vergasung im Wirbelschichtreaktor günstiger, da eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators durch die gute Durchmischung der Kohle erfolgt. Entsprechende Untersuchungen, die bei der Bergbauforschung in Essen in einer kleinen Wirbelschichtanlage durchgeführt wurden, bestätigen die Vermutung /103/. Der geringere beschleunigende Einfluß des Dolomits gegenüber dem diskontinuierlichen Versuch ist einerseits auf die von 5 auf 2 Gewichtsprozent verringerte Menge zurückzuführen. Andererseits ist beim kontinuierlichen Versuch durch die größere Schütthöhe insgesamt eine verstärkte Wasserstoffhemmung vorhanden, welche die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einer kleineren Schütthöhe

herabsetzt. Wenger konnte zeigen, daß bei nicht katalysierten Wasserdampfvergasungsversuchen eine Vergrößerung der Schütthöhe von 300 mm auf 1200 mm bei sonst gleichen Bedingungen zu einer Halbierung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit durch Wasserstoffhemmung führt /102/.

Abbildung 21 zeigt die zeitliche Änderung des Wasserdampfersetzungsgrades bei den Versuchen K 4, 5, 7 und 8, Abbildung 22 a - d die zeitliche Änderung der Produktgaszusammensetzung für 700 °C und 800 °C. Wie oben beschrieben sind die Ergebnisse für die Versuche mit reinem Wasserdampf und Salzlösungen als Vergasungsmittel wenig verschieden. Sie werden deshalb nicht getrennt aufgeführt. Die beobachtete Abnahme des Wasserdampfersetzungsgrades und die Änderung der Gaszusammensetzung sind bei diesen Versuchen auf die Ascheanreicherung in der Schüttung und die abnehmende Reaktivität des Kokes während des Versuches zurückzuführen. Die Abnahme des Wasserdampfersetzungsgrades mit der Versuchsdauer ist beim kontinuierlichen Versuch geringer als beim diskontinuierlichen. Daraus darf geschlossen werden, daß die Schütthöhe und damit die Wasserstoffhemmung einen großen Einfluß auf Wasserdampfersetzungsgrad und Gaszusammensetzung hat. Der Methangehalt des Produktgases der bei 800 °C durchgeführten Versuche liegt höher, der Wasserstoffgehalt niedriger als bei Versuchen, die bei 700 °C durchgeführt werden. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den beschriebenen Gleichgewichtsrechnungen und können anhand der vorliegenden Daten nicht erklärt werden.

Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen im Versuch K 7 wurde die Aktivierungsenergie der Wasserdampfvergasung des Kokes zu 157 kJ/mol abgeschätzt, bei einem Stoßfaktor von $6,8 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$. Die geschätzte Aktivierungsenergie liegt in dem von Kayembe und Pulsifer /63/ für verschiedene Kohlesorten angegebenen Bereich von 69 bis 310 kJ/mol.

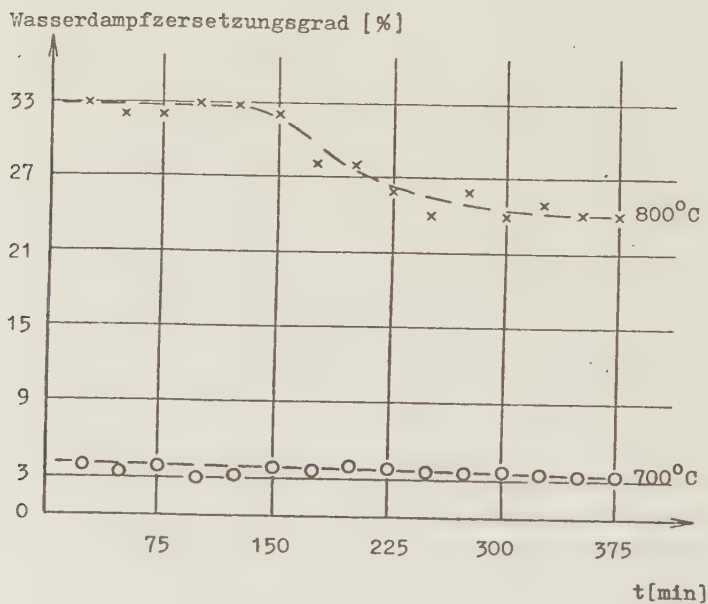


Abb. 21: Der Wasserdampfzersetungsgrad als Funktion der Versuchsdauer (Versuche K 4,5,7,8)

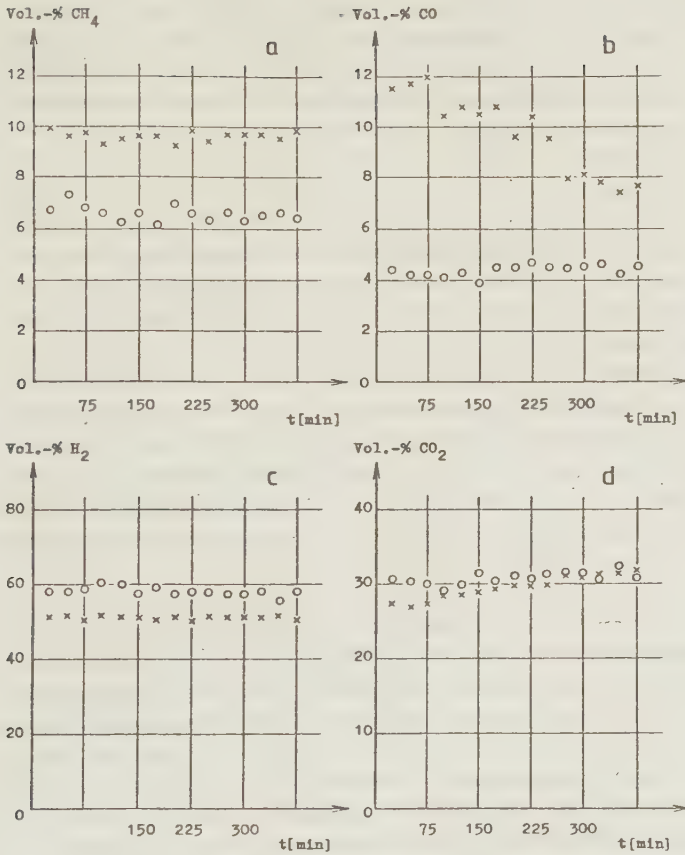


Abb. 22: Die Produktgaszusammensetzung als Funktion der Versuchsdauer (Versuche K. 4, 5, 7, 8)

○ $\hat{=}$ 700 °C × $\hat{=}$ 800 °C

8. Die Verwendung von wasserdampfgelösten Katalysatoren bei der hydrierenden Vergasung von Braunkohle und der Reduzierung des Backvermögens von Steinkohle mit Wasserstoff

8.1 Hydrierende Vergasung von Braunkohle unter Verwendung von wasserdampfgelösten Katalysatoren

8.1.1 Arbeitsprinzip

Während der Planungsarbeiten für die kontinuierliche Vergasungsapparatur, wurden mit der diskontinuierlich arbeitenden Anlage weitere Möglichkeiten der Anwendung salzhaltigen Wasserdampfes zur Kohleumwandlung untersucht. Neben der reinen Wasserdampfvergasung von Kohle, stellt die Umsetzung von Kohle mit Wasserstoff zur Erzeugung eines Ersatzerdgases eine in letzter Zeit verstärkt untersuchte Methode der Kohleveredelung dar. Wie bereits weiter oben vermerkt, wirkt sich auch im Falle der hydrierenden Vergasung eine niedrige Reaktionstemperatur günstig auf das Produktspektrum aus, da die Gleichgewichtskonzentration an Methan größer ist als bei höheren Temperaturen. Zudem werden bei niedrigen Temperaturen höhere Kohlenwasserstoffe, vor allem Äthan, gebildet, die aufgrund ihres gegenüber Methan höheren Verkaufspreises wirtschaftlich interessant sind. Trotzdem werden praktisch alle hydrierenden Vergasungsverfahren bei Temperaturen über 800 °C betrieben, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung zwischen Wasserstoff und Kohle bei niedrigeren Temperaturen zu klein ist. Einen möglichen Ansatz, auch bei niedrigeren Temperaturen genügend große Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen, liegt in der Verwendung von Katalysatoren. In der vorliegenden Arbeit wird -wie schon bei der Wasserdampfvergasung- die Methode untersucht, Katalysatoren kontinuierlich über die Gasphase mit dem Vergasungsmittel in die Kohleschüttung einzubringen. Da jedoch Wasserstoff kein Lösevermögen für katalytisch wirkende, anorganische Salze besitzt, wurde versucht, Wasserstoff im Gemisch mit

Wasserdampf als Vergasungsmittel einzusetzen. Der Wasserdampf dient dabei einerseits als Transportmedium für Hydrierkatalysatoren. Andererseits verhindert er ein Durchgehen der stark exothermen Hydrierreaktion. Wie in Abschnitt 2.2 erörtert, werden bei der hydrierenden Vergasung besonders hohe Ausbeuten erzielt, wenn die Vergasungstemperatur während der Reaktion erhöht wird, da die entstehenden Pyrolyseprodukte besonders gut mit Wasserstoff reagieren /104/. Die Versuche zur hydrierenden Vergasung von Braunkohle werden nicht isotherm, sondern unter gleichmäßiger Temperaturerhöhung durchgeführt, um gleichzeitig einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Zudem entspricht diese Vorgehensweise eher den technischen Vergasungsverfahren, bei denen frische Kohle kontinuierlich in den Reaktor gebracht und in Anwesenheit des Vergasungsmittels aufgeheizt wird. Würde im diskontinuierlichen Reaktor zunächst vorgeheizt und dann isotherm vergast werden, so würde man zwangsläufig zunächst die Kohle entgasen und anschließend Koks vergasen.

8.1.2 Versuchsdurchführung

Der in Abschnitt 6.3 beschriebene, diskontinuierlich arbeitende Reaktor (2000 mm) wird mit 500 g nicht entgaster Braunkohle der Korngröße 1 - 4 mm gefüllt (Kohlenstoffgehalt rund 70 Gewichtsprozent). Dies entspricht einer Schütthöhe von 1500 mm. Der Reaktor wird mit einer Geschwindigkeit von $2,6\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ aufgeheizt. Im Temperaturintervall $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden entweder nur Wasserstoff (5 Nl/min) oder ein Wasserstoff/Wasserdampfgemisch über die beschriebene Einspeisevorrichtung in den Reaktor eingeführt. Salzlösung wird mit einer Geschwindigkeit von 4 mg/min in den Dampferzeuger gepumpt und bei 500 bar Druck auf $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Dieser Hochdruckdampf wird im Entspannungsventil auf Reaktordruck entspannt. Die dabei sich bildende, mit Katalysator übersättigte Lösung wird kurz vor Eintritt in den Reaktor mit Wasser-

stoff im Molverhältnis 1:1 vermischt. Das bei der Vergasungsreaktion entstandene Gas, beziehungsweise nicht umgesetztes Vergasungsmittel, werden nach vorhergehender Wasserabscheidung in zwei Gaschromatographen in zehnminütigen Abständen analysiert.

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche. Das in den Versuchen H 5 und H 6 zugesetzte Hydroxylammoniumchlorid dient zur Reduzierung des dreiwertigen Eisens zum zweiwertigen.

8.1.3 Versuchsergebnisse

Abbildung 23 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeiten der Versuche H 1, H 2 und H 5 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. In diesen Versuchen wird ein Abbrand von 75 % erreicht (Endschütthöhe etwa 400 mm). H 3, H 4, H 7 und H 8 zeigten keine katalytische Aktivität. Bei der erhöhten Katalysatormenge im Versuch H 6 tritt ein Verstopfen des Entspannungsventils durch niedergeschlagenen Katalysator ein. Infolgedessen ist ein Arbeiten unter den Bedingungen nicht möglich. Aus Abbildung 23 geht hervor, daß von etwa 630 °C ab die katalytische Wirkung des Eisens einsetzt. Bei Temperaturen von zirka 700 °C - 750 °C werden bei einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bar nahezu die gleichen Umsatzgeschwindigkeiten erreicht, die bei einer reinen Vergasung mit Wasserstoff bei einem Druck von 100 bar erzielt werden. Abbildung 24 zeigt den Äthangehalt des gereinigten Abgases als Funktion der Temperatur bei Wasserstoffpartialdrücken von 50 und 100 bar. Wie zu erwarten, steigt bei der reinen hydrierenden Vergasung die Äthanausbeute mit dem Wasserstoffdruck. Bei Einsatz von katalysatorhaltigem Wasserdampf liegt bei einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bar der Äthangehalt ab 600 °C höher als bei reiner hydrierender Vergasung bei 50 bar. Ab einer Temperatur von zirka 680 °C wird sogar die Äthanausbeute einer bei 100 bar durchgeführten hydrierenden Vergasung übertroffen.

Versuch Nr.	Gesamtdruck bar	Wasserstoff- partialdruck bar	Wasserdampf- partialdruck bar	verwendete Katalysatorlösung
H 1	50	50	0	---
H 2	100	100	0	---
H 3	100	50	50	0,02 m KNO_3
H 4	100	50	50	0,02 m NiCl_2
H 5	100	50	50	0,02 m $\text{FeCl}_3/0,02$ m HONH_3Cl
H 6	100	50	50	0,04 m $\text{FeCl}_3/0,04$ m HONH_3Cl
H 7	100	50	50	0,035 m $\text{KCl}/0,0035$ KBO_2
H 8	100	50	50	Chrom - III - acetylacetonat (gesättigte Lösung)

Tabelle 7: Versuchsbedingungen der zur katalytischen hydrierenden Braunkohlvergasung durchgeführten Versuche

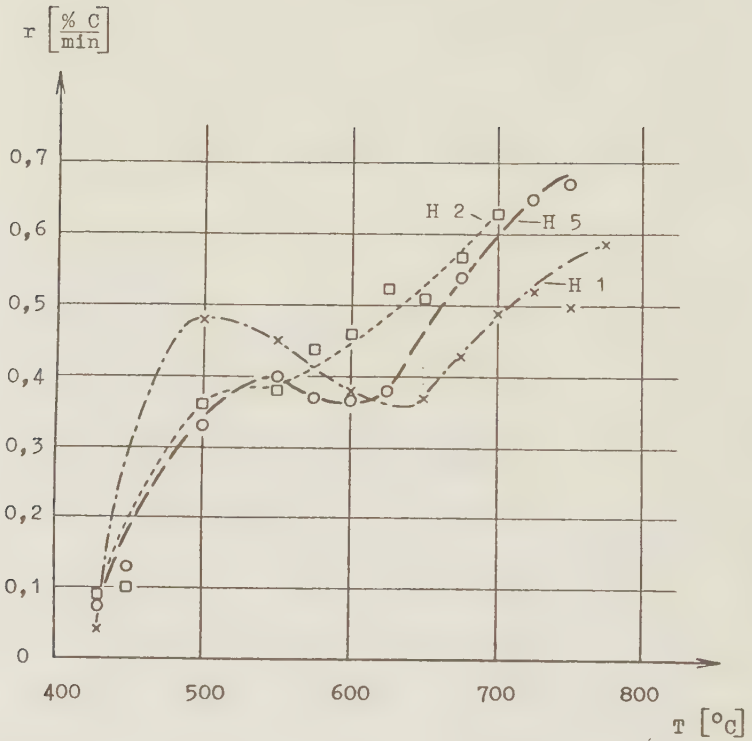


Abb. 23: Die Reaktionsgeschwindigkeit r der Hydrierversuche
H 1, H 2 und H 5 als Funktion der Temperatur
H 1: 50 bar H_2 -Partialdruck/ 0 bar H_2O -Partialdr.
H 2: 100 bar H_2 -Partialdruck/ 0 bar H_2O -Partialdr.
H 5: 50 bar H_2 -Partialdruck/ 50 bar H_2O -Partialdr.

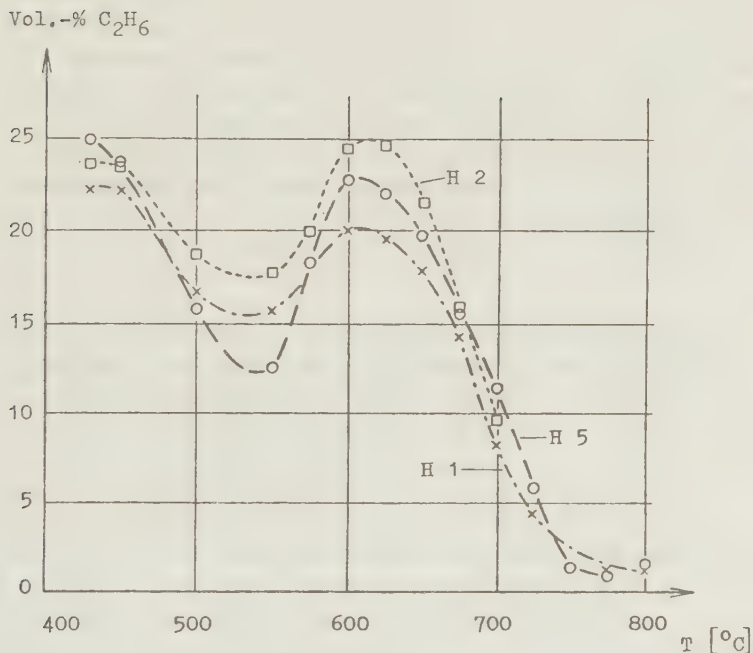


Abb. 24: Der Äthangehalt des gereinigten Abgases der Versuche H 1, H 2 und H 5 als Funktion der Reaktionstemperatur

H 1: 50 bar H_2 -Partialdruck/ 0 bar H_2O -Partialdr.

H 2: 100 bar H_2 -Partialdruck/ 0 bar H_2O -Partialdr.

H 5: 50 bar H_2 -Partialdruck/50 bar H_2O -Partialdr.

Zum Vergleich sind in Tabelle 8 die Versuchsergebnisse bei einer Temperatur von 700 °C gegenübergestellt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß durch den Einsatz wasserdampfgelöster Katalysatoren bei einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bar bei 700 °C eine Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden kann, die mit reinem Wasserstoff von 50 bar Druck erst bei 780 °C erreicht wird. Der Äthangehalt des Produktgases liegt bei 700 °C um etwa das Fünffache höher als bei 780 °C und übersteigt sogar die Äthanausbeute einer bei 100 bar und 700 °C durchgeführten reinen hydrierenden Vergasung um rund 16 %.

V.-Nr.	H ₂ -Partialdruck	Gesamtdruck	CH ₄ -Gehalt d. gereinigten Abgases %	C ₂ H ₆ -Gehalt d. gereinigten Abgases %	Reaktionsgeschw.
					r $\frac{\% C}{min}$
H 1	50	50	91,7	8,3	0,49
H 2	100	100	90,3	9,7	0,63
H 5	50	100	88,5	11,5	0,59

Tabelle 8: Ergebnisse der Versuche H 1, H 2 und H 5 bei 700 °C Reaktionstemperatur

8.2 Reduzierung des Backvermögens von Steinkohle mit Wasserstoff unter Verwendung von wasserdampfgelösten Katalysatoren

8.2.1 Arbeitsprinzip

Ein großes Problem, sowohl bei der Wasserdampfvergasung als auch bei der hydrierenden Vergasung, stellt die Eigenschaft vieler Steinkohlen dar, beim Erhitzen über zirka 400 °C in einen plastischen, klebrigen Zustand überzugehen. Bei weiterer Temperaturerhöhung verfestigt sich diese Masse zu Koks. Dieser als Backen bezeichnete Vorgang bringt erhebliche Probleme beim Betrieb von Vergasungsanlagen mit sich. Zunächst erhöht sich bei Backbeginn drastisch der Strömungswiderstand des Kohlefestbettes gegenüber dem Vergasungsmittel. Bei der anschließenden Wiederverfestigung verstopft der Reaktor vollständig. Sowohl der Durchsatz von Vergasungsmitteln als auch der Austrag des Kokes aus dem Reaktor sind nicht mehr möglich. Wirbelschichtverfahren versagen unter diesen Bedingungen ebenfalls aufgrund der Agglomeration der Kohlepartikel. In der Regel muß deshalb vor dem Einsatz backender Steinkohlen in Vergasungsanlagen das Backvermögen beseitigt werden. Dies kann man durch eine Voroxidation erreichen, wodurch die das Backen verursachenden Bestandteile entfernt werden. In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wird untersucht, ob es möglich ist, die backenden Bestandteile durch Hydrierung unterhalb der Backtemperatur, das heißt unter 400 °C, unwirksam zu machen. Da bei Temperaturen unter 400 °C die Hydrierreaktion mit reinem Wasserstoff noch nicht einsetzt, wird versucht, dies durch Zugabe von katalysatorhaltigem Wasserdampf zum Hydrierwasserstoff zu erreichen.

8.2.2 Versuchsdurchführung

Der in Abschnitt 6.3 beschriebene, diskontinuierlich arbeitende Reaktor (2000 mm) wird mit 500 g einer stark backenden Steinkohle (Swelling Index 6) gefüllt. Dies entspricht einer Schütthöhe von 1460 mm. Der Reaktor wird auf 380 °C vorgeheizt. Diese Temperatur liegt knapp unterhalb der Backtemperatur. In den Dampferzeuger werden für die einzelnen Versuche die in Tabelle 9 angegebenen 0,02 m Katalysatorlösungen eingepumpt und unter einem Druck von 250 bar auf 450 °C erhitzt. Der im Entspannungsventil auf 140 bar entspannte Dampf wird kurz vor Eintritt in den Reaktor mit heißem Wasserstoff vermischt. Der Wasserstoffdurchsatz, die Dampfgeschwindigkeiten, sowie die jeweiligen Mischungsverhältnisse und die Versuchsdauer sind in den Spalten 3 - 6 der Tabelle 9 angegeben. Der Druck im Reaktor wird auf 140 bar gehalten. Nach dem Versuch wird die Restkohle in zwei Schichten aus dem Reaktor entnommen. Nach DIN 51 741 wird der Swelling Index dieser Schichten bestimmt.

8.2.3 Versuchsergebnisse

Die Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. In Spalte 7 ist der Gewichtsverlust der Kohleschüttung bei Versuchsende aufgeführt. In den Spalten 8 und 9 werden die maximalen Gehalte an Methan und Ethan des wasserfreien Abgases angegeben. Die Swelling Indices nach Versuchsende sind Spalte 10 zu entnehmen. Die jeweils obere Zahl gibt den Swelling Index des oberen Teiles der Schüttung, die darunter stehende Zahl die des unteren Teiles der Schüttung an.

Aus Tabelle 9 geht hervor, daß Lösungen von $\text{NaCl/K}_2\text{CO}_3$, Ca(OH)_2 und FeCl_2 keine, KCl nur eine geringe Reduzierung des Backvermögens bewirken. Die Anwendung von KHCO_3 , CaCl_2 und FeCl_2/HCl erbringt im unteren Teil der Schüttung eine starke Verminderung des Backens bis auf den Swelling Index 1,

V.-Nr.	eingesetzter Katalysator	H ₂ -Durchsatz ml/min	Wasserdampfgeschw. g/min	Mol H ₂ Mol H ₂ O	Versuchsdauer min	Ge- wichts- verlust %	max. CH ₄ Vol.-%	max. C ₂ H ₆ Vol.-%	Swelling Index (V.-ende oberer Teil/ unterer Teil
W 4	0,02 m NiCl ₂	4,8	10,0	0,38	75	8,3	5,0	0,9	1-2/ 1-2
W 5	0,02 m KCl	4,1	5,3	0,62	120	7,5	1,4	0,3	4-5/ 4-5
W 6	0,02 m KHCO ₃	4,1	5,6	0,58	85	9,0	3,7	0,7	6 / 1
W 8	0,02 m FeCl ₂	4,6	6,6	0,56	120	8,5	3,2	0,6	6 / 6
W 9	0,02 m FeCl ₂ / 0,025 m HCl	4,5	7,4	0,48	145	8,5	2,3	0,3	4-5/ 1-2
W 10	0,005 m K ₂ CO ₃ / 0,01 m NaCl	5,1	10,0	0,41	90	6,6			6 / 4-5
W 12	0,02 m CaCl ₂	7,2	12,7	0,45	120	7,4	2,6	0,7	6 / 1-2
W 14	0,018 m Ca(OH) ₂	9,8	8,8	0,88	80	5,1	0,6	0,17	6 / 6

Tabelle 9: Versuchsergebnisse zur Reduzierung des Backvermögens

im oberen Teil bleibt der Swelling Index praktisch unverändert. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der in Abschnitt 7.3.2 wiedergegebenen Beobachtung, daß übersättigte Wasserdampf - Salz - Lösungen nur auf einer kurzen Strecke in eine Kohleschüttung eindringen können, da in Anwesenheit von Kohle der Übersättigungszustand aufgehoben wird und das Salz ausfällt. NiCl_2 erweist sich als wirksamster Katalysator. In der gesamten Kohleschüttung wird der Swelling Index auf den Wert 1-2 reduziert. Offenbar ist der Nickelkatalysator so stark wasserdampfflüchtig, daß er das ganze Kohlebett durchsetzt.

Die bei den erfolgreich verlaufenen Versuchen erhöhte Methan- und Äthanproduktion deutet auf ein Anspringen der Hydrierreaktion hin. Diese Erhöhung des Methangehaltes im Abgas wird bei nicht wirksamen Katalysatoren selbst bei höheren Temperaturen nicht beobachtet, wie durch eine Wiederholung von W 8 bei 420°C festgestellt wurde. Mit diesem Wiederholungsversuch kann gleichzeitig bewiesen werden, daß eine Verminderung des Backvermögens durch bloßes Aufheizen auf die Backtemperatur ohne Einsatz von Katalysatoren nicht erreicht werden kann. Die Reaktivität der in ihrem Backvermögen reduzierten Kohle gegenüber einer Wasserdampfvergasung ist im Vergleich zu unbehandelter Kohle nicht vermindert. Dies zeigen Untersuchungen, die bei der Bergbauforschung in Essen an Kohleproben vorgenommen wurden /105/.

9. Extraktion des organischen Materials von Braunkohle mit überkritischem Wasserdampf

9.1 Arbeitsprinzip

Nach Untersuchungen von Modell /100/ besitzt überkritisches Wasser im Bereich der kritischen Dichte sowohl ein gutes Lösungsvermögen für anorganische als auch für organische Stoffe. Modell stellte dabei fest, daß organisches Material, das mit Hilfe überkritischen Wassers extrahiert wird, noch bei Temperaturen beständig ist, die bei trockenem Erhitzen zu einem Zerfall dieser Substanzen führen. Die Eignung von überkritischem Wasserdampf mit darin gelöstem K_2CO_3 zur Extraktion von ölartigen Bestandteilen der Braunkohle wurde in einem Versuch zur Entölung von Braunkohle untersucht.

9.2 Versuchsdurchführung

Das in Abschnitt 6.4.2 beschriebene Inconelrohr (Innendurchmesser 50 mm) wird vor Versuchsbeginn mit 1200 g nicht entgaster Braunkohle (Korngröße 1 - 4 mm, 70 % C - Gehalt) gefüllt. Dies entspricht einer Schütthöhe von 950 mm. Reaktor und Dampferzeuger werden auf 410 °C vorgeheizt. Danach wird eine 1 Gewichtsprozent K_2CO_3 enthaltende wässrige Lösung mit einer Geschwindigkeit von 21 g/min in den Dampferzeuger und bei geöffnetem Entspannungsventil in den Reaktor gepumpt. Nach Erreichen eines Druckes von 350 bar wird soviel Extrakt und eine geringe Menge Gas aus dem Reaktor abgezogen, daß der Reaktionsdruck konstant bleibt. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,2 °C/min wird nun die Reaktor- und Dampferzeugertemperatur von 410 °C auf 450 °C erhöht (Versuchsdauer 3 h 20 min). Der Wasserdampf und in ihm enthaltene extrahierte Substanzen werden kondensiert und abgeschieden. Menge und Zusammensetzung des trockenen Gases werden wie bei den anderen Versuchen ermittelt.

9.3 Versuchsergebnisse

Als Kondensat erhält man eine intensiv orangegelbe, trübe Flüssigkeit, die sich auch nach mehrtägigem Stehenlassen nicht klärt. Öl oder Teer sind im Kondensat nicht feststellbar. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Abgases beträgt 13,2 % H_2 , 19,7 % CH_4 , 4,2 % C_2H_6 und 62,9 % CO_2 .

Bemerkenswert ist bei diesem Versuch, daß das gesamte eingesetzte Kalium im Kondensat wiedergefunden wird. Daraus kann geschlossen werden, daß eine im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche, überkritische Lösung von Salz in Wasserdampf eine Kohleschüttung ohne Salzverlust durchströmen kann. Der Ausfall von Salz aus übersättigten Lösungen, wie er in Abschnitt 7 dargestellt wurde, ist demnach auf eine Aufhebung des Übersättigungszustandes durch die Kohle zurückzuführen, nicht jedoch auf Adsorptionsvorgänge.

10. Zusammenfassung der Ergebnisse Ausblick

Woyke konnte in seiner Dissertation /3/ zeigen, daß die Beschleunigung der Wasserdampfvergasung von Kohle durch dampfgelöste Katalysatoren grundsätzlich möglich ist. Ein Nachteil des Verfahrens ist der hohe benötigte Druck. Dies ist eine Folge der Löslichkeitsabnahme von Salzen im Wasserdampf mit fallendem Druck. Die Notwendigkeit von Reaktionsdrücken über 100 bar bei hohen Temperaturen steht der Entwicklung eines wirtschaftlich realisierbaren Verfahrens der Kohlevergasung mit dampfgelösten Katalysatoren im Wege. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die einzusetzenden Katalysatormengen relativ gering sein können, und durch die Herstellung übersättigter Lösungen von Salz in Wasserdampf auch der im Vergasungsreaktor notwendige Druck auf ein technisch übliches Maß reduziert werden kann. Der Nachteil einer im Vergleich zu thermodynamisch stabilen Lösungen verminderten Eindringtiefe übersättigter Lösungen in ein Kohlefestbett sollte durch Anwendung einer Wirbelschichtvergasung zu eliminieren sein.

Das Verhalten von übersättigten Lösungen von Salz in Wasserdampf bei der Wasserdampfvergasung, der hydrierenden Vergasung und der hydrierenden Entbackung wurde untersucht. Im einzelnen konnte für die Wasserdampfvergasung gezeigt werden, daß im Vergasungsmittel gelöste Kaliumverbindungen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Zugabe von Calciumcarbonat oder Dolomit zur Kohle verstärkt diesen Effekt bis zu einer Reaktionsbeschleunigung um den Faktor 2. Die Wirkung des Calciums dürfte sowohl auf eine geringe eigene katalytische Aktivität als auch auf eine Absättigung von Aschebestandteilen zurückzuführen sein, die ohne Kalkzusatz zur Kohle Kalium binden.

Die mit diesem katalytischen Verfahren mögliche Absenkung der Reaktionstemperatur bringt mehrere Vorteile. So wird der zur Vergasung aufzuwendende Energieeinsatz vermindert.

Das bedeutet bei den heute üblichen autothermen Vergasungsverfahren einen verringerten Einsatz von Sauerstoff und zu verbrennender Kohle. Bei der allothermen Vergasung von Steinkohle mittels Hochtemperatur - Kernreaktorwärme ist die Reduzierung der Vergasungstemperatur auf die Austrittstemperatur des Wärmeträgers Helium eine Voraussetzung für die technische Realisierbarkeit. Schließlich bringt eine Temperaturreduzierung eine Verschiebung des Produktspektrums zugunsten von Methanbildung.

In der hydrierenden Vergasung von Braunkohle wird durch den Einsatz von wasserdampfgelösten Eisen - II - Katalysatoren ebenfalls eine Absenkung der Reaktionstemperatur ermöglicht. Eine Erhöhung des Äthangehaltes im Produktgas auf Werte über 10 % ist im Hinblick auf eine wirtschaftliche Gewinnung von Äthan aus Hydriergasen von Bedeutung.

Weiterhin kann durch die Zudosierung von Wasserdampf zum Wasserstoff ein Durchgehen der exothermen Hydrierreaktion verhindert werden, so daß Hydrierung auch in Festbettreaktoren möglich wird.

Durch die Behandlung backender Steinkohlen mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf mit darin gelöstem NiCl_2 , FeCl_2/HCl , KHCO_3 oder CaCl_2 kann bei Temperaturen unterhalb der Backtemperatur eine partielle Hydrierung der Kohle erreicht werden. Dies führt zu einer weitgehenden Reduzierung des Backvermögens. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt gegenüber einer oxidierenden Beseitigung des Backvermögens in der Bildung von Methan und Äthan als wirtschaftlich interessante Nebenprodukte.

Die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten von überkritischem Wasserdampf, beziehungsweise von Salzlösungen im Wasserdampf in der Kohleveredelung lassen weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet attraktiv erscheinen.

11. Literaturverzeichnis

- 1) Tessié du Motay, C.M., Marechal, C.R., Britisches Patent Nr. 2548, (1867)
- 2) Kröger, G., Melhorn, G., Brennstoff - Chemie, Bd. 19, Nr. 9 (1971) 157
- 3) Woyke, G. Dissertation, Erlangen 1975
- 4) Given, P.H., Fuel 39 (1960) 147
- 5) Wiser, W.H., Research in coal technology - the university's role, OCR/NFS - RAIN Workshop Proceedings, Buffalo, New York (1974)
- 6) Krönig, W., Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen, Springer Verlag, Berlin 1950
- 7) van Krevelen, D.W., Coal, Elsevier, Amsterdam 1961
- 8) Johnson, J.L., Kinetics of Coal Gasification, John Wiley & Sons, New York 1979
- 9) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 10, München 1958
- 10) Autorenteam, Rohstoff Kohle, Verlag Chemie Weinheim, 1978
- 11) Falbe, J., Chemierohstoffe aus Kohle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- 12) Bodle, W.M., Vyas, K.C., The Oil and Gas Journal, August 26 (1974) 73
- 13) Schrader, L., Teggers, H., Theis, K.-A., CIT 10 (1980) 794
- 14) Inst. Gas Technology, Research Bulletin 2, Chicago (1948) 89
- 15) v. Fredersdorff, C.G., Elliott, M.A., 'Coal Gasification' in Chemistry of Coal Utilisation, H.H. Lowry, Wiley - Interscience, New York (1963) 892
- 16) Neumann, Kl.-K., Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie, Bd. 31, Heft 5, (1978)

- 17) Teistel, P.P., v. Heek, K.H., Jüntgen, H., VDI - Ber.
315 (1977) 353
- 18) Wenger, M., Privatmitteilung 1980
- 19) v. Fredersdorff, G.C., Ind. Eng. Chem., 52 (1960) 595
- 20) Hedden, K., Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 66,
Nr. 8/9 (1962) 652
- 21) Breisacher, P., Marx, P.C., Am. Chem. Soc. 85 (1963)
3513
- 22) Kirov, N.Y., Br. Coal Util. Res. Assoc., Mon. Bull.,
29 (2) (1965) 33.
- 23) Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., The Proper-
ties of Gases and Liquids, 3rd. ed., McGraw-Hill,
New York, 1977
- 24) Weber, J.H., Chemical Engineering, Sept. 22 (1980) 155
- 25) Baron, G., Bieger, F., Lohmann, C., in 'Chemierohstoffe
aus Kohle', Herausgeber J. Falbe, G. Thieme Verlag,
Stuttgart 1977
- 26) Frohning, C.D., Hammer, H., ebd.
- 27) Thomas, J.M., Walker, P.L., Jr., Carbon 2 (1965) 434
- 28) Wicke, E., Rossberg, M., Zeitschrift für Elektrochemie
57 (1953) 641
- 29) Gadsby, J., Sykes, K.W., Long, F.J., Hinshelwood, C.N.,
Proc. Roy. Soc. A 193 (1948) 377
- 30) Strickland - Constable, R.F., Proc. Roy. Soc. A 189
(1947) 1
- 31) Johnstone, H.F., Chen, C.Y., Scott, D.S., Ind. Eng. Chem.
44 (1952) 1564
- 32) Laurendeau, N.M., Progress in Energy and Combustion
Science, ed. N.A. Chigier, Vol. 4, Nr. 4 (1978) 221
- 33) Gangwal, S.K., Truesdale, R.S., International Journal of
Energy Research 4 (1980) 113
- 34) Zielke, C.W., Gorin, E., Ind. Engng. Chem. 47 (1955) 820
- 35) Jüntgen, H., v. Heek, K.H., Fuel Processing Technology
2 (1979) 261
- 36) Johnson, J.L., Preprints of Fuel Chemistry Division,
ACS 170th Meeting 20 (4) (1975) 85

- 37) Walker, P.L.jr., Industrial Heating 44 Nov. (1977) 16
- 38) Ashu, J.T., M.S. Thesis, The Pennsylvania State University 1976
- 39) Jenkins, R.G., Nandi, S.P., Walker, P.L.jr., Fuel 52 (1973) 288
- 40) Jonikei, M., Walker, P.L.jr., U.S. Office of Coal Research 3 ROCR - 3 Report, Washington, D.C. (1968)
- 41) Hippo, E.J., Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University 1977
- 42) Linares, A., Mahajan, O.P., Walker, P.L.jr., Preprints of Fuel Chemistry Division, ACS 173th Meeting 22 (1) (1977) 1
- 43) Hippo, E., Walker, P.L.jr., Fuel 54 (1975) 245
- 44) Kröger, C., Melhorn, G., Brennstoff - Chemie, Bd. 19, Nr. 14 (1938) 257
- 45) Kröger, C., Angewandte Chemie, 52. Jahrgang, Nr. 6 (1939) 129
- 46) McKee, D.W., General Electric Technical Information Series Nr. 78CRDo76 (1978)
- 47) Hahn, R., Heering, K.-J., CIT 49 (1977) 973
- 48) Otto, K., Shelef, M., Proceedings of the 6th. International Congress on Catalysis, London (1976) 1082
- 49) Haynes, W.P., Gasior, S.J., Forney, A.J., in ACS Advances in Chemistry Series 131 (1974) 179
- 50) Watanabe, H., M.S. Thesis, Tohoku Univ.
- 51) Rewick, R.T., Wentrock, P.R., Wise, H., Fuel 53 (1974) 274
- 52) Tamai, Y., Watanabe, H., Tomita, A., Carbon 15 (1977) 103
- 53) McKee, D.W., Carbon 12 (1974) 453
- 54) Otto, K., Shelef, M., Carbon 15 (1977) 317
- 55) Tomita, A., Sato, N., Tamai, Y., Carbon 12 (1974) 274
- 56) Wilks, K.A., M.S. Thesis, Case Western Reserve Univ. 1974
- 57) Everett, M.R., Kinsey, D.V., Romberg, L., in Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 3 (ed. P.L. Walker jr.) Dekker, New York (1968) 289
- 58) McKee, D.W., Carbon 17 (1979) 419

- 59) Chauhan, A.P., Feldman, H.J., Hombour, L.P., Ozley, J.L., Woodcock, L., Titmer, F., Preprints of Fuel Chemistry Division, ACS 173rd Meeting, 22 (1) (1977) 38
- 60) Otto, K., Bartosiewicz, L., Shelef, M., Fuel 58 (1979) 565
- 61) Otto, K., Bartosiewicz, L., Shelef, M., Carbon 17 (1979) 351
- 62) Wilks, K.A., Gardner, H.C., Angus, J.C., Preprints of Fuel Chemistry Division, ACS 170th Meeting, 20 (3) (1975) 52
- 63) Kayembe, M., Pulsifer, A.H., Fuel 55 (1976) 211
- 64) Harker, H., Preceedings of the Fourth Conference on Carbon, Buffalo, Pergamon Press, New York (1960) 125
- 65) Furlong, L.B., Nahas, N.C., Proceedings of Tenth Synthetic Pipeline Gas Symposium, Chikago 1978
- 66) McKee, D.W., Chatterji, D., Carbon 16 (1978) 53
- 67) Veraa, M.J., Bell, A.T., Fuel 57 (1978) 194
- 68) Vadovic, C.J., Takman, J.N., 176th National Meeting of the ACS, Miami 1978
- 69) Mukherjee, D.K., Chowdhury, P.B., Fuel 55 (1976) 4
- 70) Weber, J., Bastick, M., Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C, 280 (1975) 1177
- 71) Tomita, A., Tamai, Y., J. Catalysis 27 (1972) 293
- 72) Hahn, R., Hüttinger, K., CIT 51 (1979) 519
- 73) Tomita, A., Mahajan, O.P., Walker, P.L.jr. Fuel 56 (1977) 137
- 74) Gardener, N., Samuels, E., Wilks, K., in ACS Advances in Chemistry Series 131 (1974) 217
- 75) Willson, W.G., Sealock, L.J.jr. Hoodmaker, F.C., Hoffman, R.W., Stienenson, D.L., Cox, J.L., in ACS Advances in Chemistry Series 131 (1974) 203
- 76) Walker, P.L.jr., Shelef, M., Anderson, R.A., Chemistry and Physics of Carbon 4 (1968) 287
- 77) Irgun, S., J.Phys. Chem. 60 (1956) 480
- 78) Mims, C.A., Papst, J.K., paper presented on Gordon Research Conference of Chemistry and Interfaces, Yimball

- Union Academy, Meriden 1930
- 79) Upperly, W.R., Siegel, H.M., Preprint from Proceedings of the 11th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, State Live, Nev. 1976
- 80) Gallagher, J.D.jr., Marshall, H.A., Preprints from A.I.Ch.E Symposium on Reaction Engineering in processing solid fossil fuels, Miami Beach 1978
- 81) Furlong, L.E., paper presented at VGB - Conference Coal Gasification in Energy Technology, Dortmund 1979
- 82) Gallagher, J.D.jr., Euker, C.A., Energy Research, 4 (1980) 137
- 83) Fant, B.E., Euker, C.A.jr., paper presented to 1. International Gas Research Conference, Chicago 1980
- 84) Chauhan, S.P., Feldman, H.F., Stambough, D.P., Oxley, J.H., Preprints of Fuel Chemistry Division ACS 170th Meeting 20 (4) (1975) 207
- 85) Feldman, H.F., Chauhan, S.P., Choi, P., Conkle, H.N., Preceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference 1 (1979) 856
- 86) Hippo, E.J., Jenkins, R.G., Walker, P.L.jr., Fuel 58 (1979) 338
- 87) Tödheide, K., Berichte der Bunsengesellschaft, Bd. 70 Nr. 9/10 (1966) 1022
- 88) Schneider, G.M., Angewandte Chemie 90 (1978) 762
- 89) Keevil, N.B., J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 841
- 90) Morey, G.W., Chen, W.T., J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) 4249
- 91) Kennedy, G.C., Sourirajan, S., American Journal of Science 260 (1962) 115
- 92) McGonigal, P.J., J. physic. Chem. 67 (1963) 1931
- 93) Baierlein, H., Privatmitteilung 1980
- 94) Sastry, V., Dissertation, Karlsruhe 1957
- 95) Schmidt, E., VDI - Wasserdampftafeln, Springer Verlag Berlin 1968
- 96) Wenger, M., Privatmitteilung 1980

- 97) Fogo, L. L., Benson, L. L., Jopeland, L. L., J. Chem. Phys. 22 (2) (1954) 209
- 98) Guist, L.S., Marshall, W.L., The Journal of Physical Chemistry 69 (9) (1965) 3165
- 99) Franck, H.U., Angewandte Chemie 73 (1961) 309
- 100) Rodell, M., Extended Abstracts of Spring Meeting of the Electrochemical Society Inc. St. Louis, Missouri, Vol. 80-1, (1980) 1332
- 101) Kalina, T., Exxon Catalytic Coal Gasification Process - Predevelopment Program, Annual Report July 1976 - June 1977, Exxon Research and Engineering Company, Baytown, Texas 77 520
- 102) Wenger, H., Dissertation, Erlangen 1981
- 103) Jüntgen, H., v. Heek, K.H., Sulimma, Privatmitteilung 1980
- 104) Dent, F.J., Gas J. 244 (1944) 502
- 105) Sulimma, Privatmitteilung 1979

12. Anhang

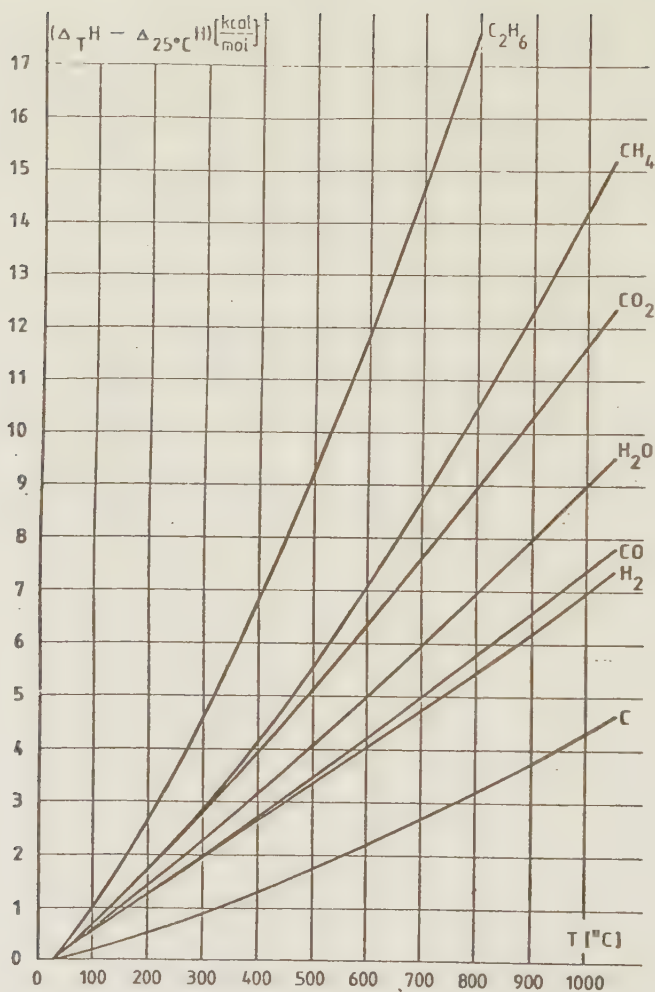


Abb. 25: Die Enthalpiezunahme der Stoffe C, H_2 , CO, H_2O , CO_2 , CH_4 und C_2H_6 bei Temperaturen zwischen 25°C und 1000°C (Erläuterung siehe S. 14).

Ascheanalyse des Wirbelschichtkokes "Westerholt"

K : 1,87 mg/g_{Kohle}

Na : 0,50 mg/g_{Kohle}

Ca : 0,61 mg/g_{Kohle}

Mg : 0,76 mg/g_{Kohle}

Fe : 7,40 mg/g_{Kohle}

Al : 9,30 mg/g_{Kohle}

Ti : 0,60 mg/g_{Kohle}

Si : 9,20 mg/g_{Kohle}

S : 0,23 mg/g_{Kohle}

P : 0,24 mg/g_{Kohle}

Lebenslauf

Name: Gerd Baumgärtel

geboren am: 7.1.1949

in: Bayreuth

Familienstand: verheiratet

Konfession: evangelisch

Schulen: 1955 - 1959 Volksschule in Mainleus/Bay.
1959 - 1968 Markgraf Georg-Friedrich
Gymnasium, Kulmbach/Bayern
1968 Abitur

Studium: 1968 - 1975 Studium des Chemieingenieur-
wesens an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg
1975 Diplomingenieur

Berufliche Tätigkeit: Oktober 1975 - März 1981
am Institut für Technische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg als
wissenschaftlicher Angestellter

D. GRÄBNER

DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI



Gotenstraße 3
6602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545 / 8791